
Herstellung und Charakterisierung Sol-Gel basierter Kalium-Natrium- Niobat-Schichten

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Sebastian Wiegand aus Heidelberg

Februar 2014 — Darmstadt — D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



MATERIAL
ANALYTIK



Herstellung und Charakterisierung Sol-Gel basierter Kalium-Natrium-Niobat-Schichten

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Der technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Sebastian Wiegand
aus Heidelberg

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Ensinger
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thilo Bein

Tag der Einreichung: 03.12.2013
Tag der Prüfung: 12.02.2014

Darmstadt 2014

D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 03.12.2013

(Sebastian Wiegand)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen	3
2.1	Elektrische Eigenschaften von Isolatoren.....	3
2.1.1	Dielektrika	3
2.1.2	Piezoelektrika	4
2.1.3	Ferroelektrika	5
2.2	Perowskitstruktur	9
2.2.1	Grundlagen der Perowskitstruktur.....	9
2.3	Kalium-Natrium-Niobat.....	11
2.3.1	Struktur und Phasendiagramm.....	11
2.3.2	Entwicklung.....	12
2.3.2.1	Auswirkungen von Alkalimetallüberschüssen	13
2.3.2.2	Einfluss der Temperaturführung.....	15
2.3.2.3	Substrateinfluss.....	17
2.3.2.4	Chemische Modifikationen	18
2.3.2.5	Dotierungen.....	19
2.4	Das Sol-Gel-Verfahren.....	21
2.4.1	Geschichte und Anwendungen	21
2.4.2	Theorie des Sol-Gel-Verfahrens	22
2.5	Spin-Coating.....	26
2.5.1	Theorie	26
2.5.2	Modelle und Untersuchungen zum Spin-Coating-Prozess	28
3	Experimentelle Durchführung.....	30
3.1	Sol-Herstellung	30
3.1.1	Maßlösungen	30

3.1.2	Sol auf Basis von 1,3 Propandiol	31
3.1.3	Sol auf Basis von Essigsäure	32
3.1.4	Pulverherstellung	32
3.1.5	Kompositsol Herstellung.....	36
3.2	Probenherstellung.....	37
3.2.1	Substrat	37
3.2.2	Beschichtung.....	37
3.2.3	Temperaturbehandlung.....	38
3.2.4	Aufbringen der Elektroden	38
3.3	Charakterisierung	40
3.3.1	Schichtdickenmessung	40
3.3.2	Elektrische Charakterisierung.....	40
3.3.2.1	Leckstrommessung	40
3.3.2.2	Hysteresemessung.....	42
3.3.3	Morphologie und Mikrostruktur	43
3.3.4	Strukturuntersuchung	44
3.3.5	Elementverteilung.....	44
3.3.6	Thermoanalyse.....	45
4	Ergebnisse und Diskussion.....	46
4.1	Schichten.....	47
4.1.1	Auswahl der Sole	47
4.1.2	Natrium- und Kalium-Überschuss	50
4.1.3	Natrium- zu Kalium-Verhältnis	64
4.1.4	Chemische Modifikation mit Polyvinylpyrrolidon.....	72
4.1.5	Temperaturbehandlung.....	82
4.1.6	Mangandotierung.....	104

4.1.7	Lithiumdotierung	115
4.1.8	Diffusion aus der Adhäsionsschicht des Substrates in die KNN-Schicht	125
4.1.9	Zusammenfassung und Ausblick für die KNN-Schichten	134
4.2	Komposit-Schichten	136
4.2.1	Pulvergehalte	137
4.2.2	Dispergierungsmittel	143
4.2.3	Solinfiltration.....	148
4.2.4	Zusammenfassung und Ausblick zu den KNN-Kompositschichten	155
5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	157
	Anhang	161
	Literaturverzeichnis.....	164
	Danksagung	173
	Veröffentlichungen.....	174
	Lebenslauf.....	175

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.2-1: Direkter piezoelektrischer Effekt. Durch Anlegen einer mechanischen Kraft verschieben sich die Ladungsschwerpunkte und es kommt zur Ausbildung einer makroskopischen Polarisation, gekennzeichnet mit δ^- und δ^+ . Abb. übernommen aus [14].	4
Abbildung 2.1.3-1: Schematische Darstellung der Domänenstruktur in einem Korn.	6
Abbildung 2.1.3-2: Schematische Darstellung einer ferroelektrischen Polarisationshysterese [15]. (P_s : Sättigungspolarisation, P_r : remanente Polarisation, E_c : Koerzitifeldstärke, E_s : Sättigungsfeldstärke)	7
Abbildung 2.1.3-3: Schematische Darstellung des Domänenschaltens durch Keimbildung und Domänenwandverschiebung.	8
Abbildung 2.2.1-1: Zwei unterschiedliche Darstellungen der kubischen Elementarzelle der Perowskitstruktur. In der Aufstellung links sind die allgemeinen Atomlagen zu erkennen, in der Aufstellung rechts das Netzwerk der Sauerstoffoktaeder. (A-Atome = blau, B-Atome = schwarz, Sauerstoffatome = weiß) [20]	10
Abbildung 2.3.1-1: Phasendiagramm von $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ von Glaser et al. [22]	12
Abbildung 2.4.1-1: Anwendungsgebiete des Sol-Gel-Verfahrens [61]	21
Abbildung 2.4.2-1: Hydrolyse und Kondensationsreaktion.	22
Abbildung 2.5.1-1: Spincoater [76].	26
Abbildung 2.5.1-2: Teilschritte des Spin-Coatings [77].	27
Abbildung 2.5.1-3: Einfluss von Geschwindigkeit und Zeit auf die Schichtdicke [78].	28
Abbildung 3.1.4-1: Flussdiagramm der Pulverherstellung.	35
Abbildung 3.2.4-1: Flussdiagramm zur Probenherstellung.	39
Abbildung 3.3.2-1: Schaltbild der 2-Draht-Widerstandsmessung.	41
Abbildung 3.3.2-2: Messstand zur Probenkontaktierung für die elektrische Charakterisierung.	42
Abbildung 3.3.2-3: Schaltplan der Sawyer-Tower Schaltung für die Hysteresemessung.	43
Abbildung 4.1.2-1: TG-DSC Messung des 1,3-Propandiol KNN-Sols.	51
Abbildung 4.1.2-2: TG-DSC Messung des Essigsäure KNN-Sols.	52

<hr/>	
Abbildung 4.1.2-3: Laterale SIMS-Elementverteilungsbilder der 1,3 Propandiol-KNN-Schichten mit 10 % (a) und 20 % (b) Na und K Überschuss. Der farbige Balken zeigt die Intensität (blau: niedrig, rot: hoch); (c) zeigt die Natriumzählrate entlang der Linie durch die Natrium Bilder von (a) und (b) und den Proben mit 30 % und 40 % Überschuss (als Elementverteilungsbilder nicht dargestellt).	53
Abbildung 4.1.2-4: Laterale SIMS-Elementverteilungsbilder der Essigsäure-KNN-Schichten mit 10 % (a) und 20 % (b) Na und K Überschuss. Der farbige Balken zeigt die Intensität (blau: niedrig, rot: hoch).	54
Abbildung 4.1.2-5: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallüberschuss.	56
Abbildung 4.1.2-6: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallüberschuss.	56
Abbildung 4.1.2-7: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit 10 %, 20 %, 30 % und 40 % Alkalimetallüberschuss.	58
Abbildung 4.1.2-8: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 10 %, 20 %, 30 % und 40 % Alkalimetallüberschuss (Einige Poren sind markiert).....	59
Abbildung 4.1.2-9: Ergebnisse der Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit 10 % - 40 % Alkalimetallüberschuss auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden. (Die Verbindungslinien der Punkte zeigen nicht den Verlauf zwischen den Messpunkten, sie dienen lediglich der besseren Sichtbarkeit)	61
Abbildung 4.1.2-10: Ergebnisse der Leckstrommessung der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 10 % - 40 % Natrium und Kalium Überschuss auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	62
Abbildung 4.1.2-11: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit 20 % Alkalimetallüberschuss auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	63
Abbildung 4.1.2-12: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit 20 % Natrium und Kalium Überschuss auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.....	63
Abbildung 4.1.3-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallverhältnis.....	66
Abbildung 4.1.3-2: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallverhältnis.....	66

<hr/>	
Abbildung 4.1.3-3: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichem Alkalimetallverhältnis (Einige Poren sind markiert).	67
Abbildung 4.1.3-4: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichem Alkalimetallverhältnis (Einige Poren sind markiert).	68
Abbildung 4.1.3-5: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichem Natrium-zu-Kalium-Verhältnis auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	69
Abbildung 4.1.3-6: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit 20 % Natriumüberschuss auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	69
Abbildung 4.1.3-7: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichem Natrium- zu Kalium-Verhältnis auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	70
Abbildung 4.1.3-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit 20 % Kaliumüberschuss auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	71
Abbildung 4.1.4-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenem PVP Gehalt.	73
Abbildung 4.1.4-2: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenem PVP Gehalt.	75
Abbildung 4.1.4-3: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichem PVP Gehalt (Einige Poren sind markiert).	76
Abbildung 4.1.4-4: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichem PVP Gehalt.	77
Abbildung 4.1.4-5: Ergebnisse der Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit 0,1 eq bis 0,75 eq PVP auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	78
Abbildung 4.1.4-6: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit 0,1 eq PVP auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	79
Abbildung 4.1.4-7: Ergebnisse der Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 0,1 eq bis 0,75 eq PVP auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	80

<hr/>	
Abbildung 4.1.4-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit 0,1 eq PVP auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	81
Abbildung 4.1.5-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.	84
Abbildung 4.1.5-2: : Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Anlassschritt.....	86
Abbildung 4.1.5-3: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen (Einige Poren sind markiert).....	87
Abbildung 4.1.5-4: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt.	87
Abbildung 4.1.5-5: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	89
Abbildung 4.1.5-6: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	90
Abbildung 4.1.5-7: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen auf einem Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	91
Abbildung 4.1.5-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt auf einem Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	93
Abbildung 4.1.5-9: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.	94
Abbildung 4.1.5-10: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Anlassschritt.....	96
Abbildung 4.1.5-11: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen.....	97
Abbildung 4.1.5-12: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Anlassschritt.	97

Abbildung 4.1.5-13: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	98
Abbildung 4.1.5-14: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Anlassschritt auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.	99
Abbildung 4.1.5-15: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	101
Abbildung 4.1.5-16: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit Anlassschritt auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	102
Abbildung 4.1.6-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit verschiedenen Mangangehalten.....	105
Abbildung 4.1.6-2: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Mangandotierung (Einige Poren sind markiert).....	106
Abbildung 4.1.6-3: Ergebnisse der Leckstrommessungen der mangandotierten Schichten auf Basis von 1,3-Propandiol bei niedrigen, mittleren und hohen Feldstärken.	107
Abbildung 4.1.6-4: Hysteresemessung der KNN Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Mangangehalten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.....	109
Abbildung 4.1.6-5: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Mangangehalten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.....	110
Abbildung 4.1.6-6: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Mangandotierung (Einige Poren sind markiert).....	111
Abbildung 4.1.6-7: Ergebnisse der Leckstrommessungen der mangandotierten Schichten auf Basis von Essigsäure bei niedrigen, mittleren und hohen Feldstärken.	112
Abbildung 4.1.6-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Mangangehalten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.....	113
Abbildung 4.1.7-1: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Schicht auf 1,3- Propandiol Basis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	116
Abbildung 4.1.7-2: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Gehalten an Lithiumdotierung (Einige Poren sind markiert).	117

<hr/>	
Abbildung 4.1.7-3: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Lithiumdotierung auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.....	118
Abbildung 4.1.7-4: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	119
Abbildung 4.1.7-5: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	120
Abbildung 4.1.7-6: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Lithiumdotierung (Einige Poren sind markiert).....	121
Abbildung 4.1.7-7: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Lithiumdotierung auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substraten mit Goldelektroden.....	122
Abbildung 4.1.7-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektrode.	123
Abbildung 4.1.8-1: SIMS Tiefenprofile der KNN-Schichten mit Cr und Ti als Adhäsionsschicht mit und ohne thermischer Nachbehandlung. Die Sputterzeit korreliert mit der Tiefe.	126
Abbildung 4.1.8-2: XRD-Messung der KNN-Schichten mit Chrom- und Titan-Adhäsionsschicht mit und ohne Anlassschritt.....	128
Abbildung 4.1.8-3: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Schichten mit Cr- und Ti-Adhäsionsschicht mit und ohne thermischer Nachbehandlung.	130
Abbildung 4.1.8-4: REM-Aufnahmen der Bruchkanten der KNN-Schichten mit Cr-Adhäsionsschicht mit und ohne thermische Nachbehandlung.....	130
Abbildung 4.1.8-5: Leckstrommessungen der KNN-Schichten mit Chrom- und Titan-Adhäsionsschicht mit und ohne Anlassschritt.	132
Abbildung 4.2.1-1: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Kompositschichten mit 0,25 bis 1,5 g/ml Pulvergehalt.	138
Abbildung 4.2.1-2: Schematische Schnittzeichnung einer KNN-Kompositschicht wie sie in Abbildung 4.2.1-1 zu sehen ist.	138
Abbildung 4.2.1-3: Profilometermessungen der KNN-Kompositschichten mit 0,25 bis 1,5 g/ml Pulvergehalt.....	139

Abbildung 4.2.1-4: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Kompositschicht mit 0,5 g/ml Pulvergehalt auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden und einer Pulverprobe zum Vergleich.	140
Abbildung 4.2.1-5: Leckstrommessungen der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen Pulvergehalten von 0,25 bis 1,5 g/ml auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	141
Abbildung 4.2.1-6: Hysteresemessung der KNN-Kompositschichten mit 0,5 g/ml Pulvergehalt auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	142
Abbildung 4.2.2-1: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Kompositschichten mit den Dispergierungsmitteln Polyvinylpyrrolidon (PVP), Hydroxypropylcellulose (HPC), Polyethylenglycol (PEG) und Glycerol.	144
Abbildung 4.2.2-2: Profilometermessungen der KNN-Kompositschichten mit Dispergierungsmitteln Polyvinylpyrrolidon (PVP), Hydroxypropylcellulose (HPC), Polyethylenglycol (PEG) und Glycerol.	144
Abbildung 4.2.2-3: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen Dispergierungsmitteln auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	145
Abbildung 4.2.2-4: Leckstrommessungen der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen Dispergierungsmitteln auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	146
Abbildung 4.2.2-5: Hysteresemessung der KNN-Kompositschichten mit unterschiedlichen Dispergierungsmitteln auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	147
Abbildung 4.2.3-1: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Kompositschichten mit verschieden konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten.	150
Abbildung 4.2.3-2: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Kompositschichten mit verschieden konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	151
Abbildung 4.2.3-3: Leckstrommessungen der KNN-Kompositschichten mit verschieden konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	153
Abbildung 4.2.3-4: Hysteresemessung der KNN-Kompositschichten mit verschieden konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten auf Pt/Ti/SiO ₂ /Si Substrat mit Goldelektroden.	153

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1.1-1: Menge der Natrium und Kalium Präkursoren der Maßlösungen für das jeweilige Lösungsmittel.....	30
Tabelle 3.1.2-1: Solzusammensetzung auf 1,3 Propandiol Basis mit 20 % Alkalimetallüberschuss.....	31
Tabelle 3.1.3-1: Solzusammensetzung auf Essigsäurebasis mit 20 % Alkalimetallüberschuss.	32
Tabelle 3.1.4-1: Zusammensetzung der Lösung zur Pulverherstellung ohne Alkalimetallüberschuss.....	33
Tabelle 4.1.3-1: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis.	65
Tabelle 4.1.3-2: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis.	65
Tabelle 4.1.4-1: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenem PVP Gehalt.....	73
Tabelle 4.1.4-2: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit verschiedenem PVP Gehalt.	74
Tabelle 4.1.5-1: Details der Temperaturprogramme der KNN-Schichten mit und ohne Anlassschritt.	82
Tabelle 4.1.5-2: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.	84
Tabelle 4.1.5-3: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt.	85
Tabelle 4.1.5-4: Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit und ohne Anlassschritt, bestimmt aus den Hysteresemessungen.....	92

Tabelle 4.1.5-5: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.	95
Tabelle 4.1.5-6: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit Anlassschritt.....	95
Tabelle 4.1.5-7: Werte der remanenten Polarisierung und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit und ohne Anlassschritt, bestimmt aus den Hysteresemessungen.....	100
Tabelle 4.1.6-1: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Mangandotierung.....	105
Tabelle 4.1.6-2: Werte der remanenten Polarisierung und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit Mangandotierung, bestimmt aus den Hysteresemessungen.	108
Tabelle 4.1.6-3: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit Mangandotierung.....	110
Tabelle 4.1.6-4: Werte der remanenten Polarisierung und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit Mangandotierung bestimmt aus den Hysteresemessungen.	114
Tabelle 4.1.7-1: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Lithiumdotierung.	116
Tabelle 4.1.7-2: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit Lithiumdotierung.	120
Tabelle 4.1.7-3: Werte der remanenten Polarisierung und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit Lithiumdotierung bestimmt aus den Hysteresemessungen.....	123
Tabelle 5-1: Überblick über die Auswirkungen der untersuchten Parameter auf die anwendungsrelevanten Eigenschaften (Mikrostruktur, Leckstrom usw.) der Proben auf Basis von 1,3-Propandiol.	160

Abkürzungsverzeichnis

PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
RoHS	Restriction of the use of certain Hazardous Substances; Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe
KNN	Kalium-Natrium-Niobat
PLD	Pulsed Laser Deposition; gepulste Laser-Abscheidung
P	Polarisation
E	elektrisches Feld
ε	Dielektrizitätskonstante
d_{ikl}	piezoelektrischer Koeffizient
σ_{kl}	mechanische Spannung
T_c	Curie-Temperatur
R	Ionenradius
t	Goldschmidtteranzfaktor
MPB	Morphotropic Phase Boundary; morphotrope Phasengrenze
XRD	X-Ray Diffraction; Röntgenbeugung
TG-DTA	Thermogravimetrie-Differentialthermoanalyse
TG-DSC	Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry
TGA	thermogravimetrische Analyse
FWHM	Full Width at Half Maximum; Halbwertsbreite
PVP	Polyvinylpyrrolidon
h	Dicke
V	Verdampfungsrate
D	Permeabilität des Netzwerks
η	Viskosität
F	Kapillardruck
K	Spannungsintensität an der Rissspitze
K_{Ic}	Bruchzähigkeit
G	Energiefreisetzungsrage
Z	Zeit
ω	Kreisfrequenz
p	Dichte
eq	Äquivalent
pH	pH-Wert

Q	Ladung
HREM	hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
MEMS	mikroelektromechanische Systeme
HPC	Hydroxypropylcellulose
PEG	Polyethylenglycol

1 Einleitung

Ferroelektrika werden als Funktionsmaterialien in vielen Bereichen des täglichen Lebens eingesetzt. Sie finden z.B. als Druck- oder Beschleunigungssensoren Verwendung oder werden als Aktuatoren im Bereich der Mikropositionierung oder in Einspritzdüsen von Fahrzeugen verwendet [1]. Auch als Speicher für Computer werden Ferroelektrika als ferroelektrischer RAM (random access memory) eingesetzt [2]. Das mit Abstand am häufigsten verwendete ferroelektrische Material ist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). PZT zeichnet sich neben seinen herausragenden piezoelektrischen Eigenschaften auch dadurch aus, dass es durch den Einsatz geeigneter Dotierstoffe für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden kann.

Ein Nachteil von PZT ist allerdings, dass es über 60 Gew.-% Blei enthält. Dadurch ist es von der EU-Richtlinie 2002/95/EG [3], besser bekannt als RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances, deutsch: Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe), betroffen. Diese Richtlinie untersagt den Gebrauch von gefährlichen Substanzen wie Quecksilber, Cadmium, sechswertigem Chrom und Blei bei der Herstellung von Elektro- und Elektronikprodukten. Es gibt jedoch Ausnahmeregelungen, wie z. B. für die Verwendung von Blei in Piezokeramiken, wenn die Substitution technisch oder wissenschaftlich nicht praktikabel ist. Aus diesem Grund kann PZT derzeit weiterhin verwendet werden. Dennoch löste diese Richtlinie einen deutlichen Anstieg der Forschungsanstrengungen im Bereich bleifreier Ferroelektrika aus [4].

Als ein geeignetes Ersatzmaterial für PZT wird wegen seiner hohen Curie-Temperatur und guten piezoelektrischen Eigenschaften Kalium-Natrium-Niobat (KNN) angesehen. Die Forschungen erhielten im Jahre 2004 noch einmal einen zusätzlichen Schub, als von Saito et al. [5] KNN-Bulk-Keramiken mit vergleichbaren piezoelektrischen Eigenschaften zu kommerziellem PZT hergestellt wurden.

Die Zielsetzung dieser Arbeit, die in einem Teilbereich des LOEWE-Zentrums AdRIA durchgeführt wurde, war die Herstellung von KNN-Schichten mittels des kostengünstigen Sol-Gel-Verfahrens. Dabei sollten im ersten Schritt verschiedene Sol-Varianten mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Vernetzungsvarianten auf ihre Eignung für die KNN-Dünnschichtherstellung untersucht werden. An den vielversprechendsten Sol-Varianten sollte der Einfluss weiterer Parameter, wie verschiedene Wärmebehandlungen oder chemische Modifikationen, getestet werden. Im zweiten Teil der Arbeit sollten, aufbauend auf den vorherigen Erkenntnissen, KNN-Komposit-Dickschichten mit der Sol-Gel-Technik hergestellt

werden. Mit den meisten Beschichtungsverfahren ist es schwierig Schichten herzustellen, die dicker als $1\text{ }\mu\text{m}$ sind. Dies gilt auch für das Sol-Gel-Verfahren. Für manche Anwendungen, wie z. B. in der Mikrofluidik, werden jedoch Schichten mit Schichtdicken von mehreren Mikrometern benötigt. Um KNN-Schichten mit der benötigten Schichtdicke erhalten zu können, wurde das Sol-Gel-Komposit-Verfahren verwendet. Dabei wird KNN-Pulver in eine Sol-Gel-Matrix eingebettet. Durch das Pulver reduziert sich die Schrumpfung und damit die auftretenden Spannungen während des Herstellungsprozesses. Dadurch sind höhere Einzellagenschichtdicken möglich, wodurch Schichten mit einigen Mikrometern Dicke realisiert werden können.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für das Verständnis dieser Arbeit gelegt werden. Dazu werden grundlegende Materialeigenschaften wie Dielektrizität, Piezoelektrizität und Ferroelektrizität kurz beschrieben. Für eine tiefergehende Beschreibung der genannten Phänomene sei auf entsprechende Fachbücher verwiesen [6]–[9], denen diese Informationen entnommen wurden.

Anschließend wird die Perowskitstruktur, die vielen ferroelektrischen Stoffen zugrunde liegt, eingeführt. Dies gilt auch für das in dieser Arbeit untersuchte Material KNN. Nach einer Einführung von KNN werden die Grundlagen des Sol-Gel-Verfahrens, das in dieser Arbeit zur Herstellung eingesetzt wurde, vorgestellt. Abschließend erfolgt die Beschreibung des Beschichtungsprozesses Spin-Coating (Aufschleudern).

2.1 Elektrische Eigenschaften von Isolatoren

2.1.1 Dielektrika

Dielektrika zeichnen sich dadurch aus, dass sie keine freien Ladungsträger haben [10]. Sie sind also Isolatoren [11]. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es somit nicht, wie z. B. bei Metallen, zu einem Stromfluss. Stattdessen lässt sich das Dielektrikum polarisieren. Je nach Material kann es zu verschiedenen Polarisationsprozessen [10], [11] kommen: Der Elektronenpolarisation, bei der die Elektronenhülle gegenüber dem Kern verschoben wird, der Ionenpolarisation, bei der sich die Anionen und Kationen gegeneinander verschieben, der Dipolpolarisation, bei der vorhandene Dipole ausgerichtet werden, und der Raumladungspolarisation [12], [13]. Zusätzlich werden die Dielektrika noch in lineare Dielektrika, die einen linearen Verlauf der Polarisation bei Anlegen eines elektrischen Feldes zeigen, und nichtlineare Dielektrika [13], die einen hystereseförmigen Verlauf der Polarisation zeigen, eingeteilt.

Die Beziehung zwischen der Polarisation (P_i) und dem elektrischen Feld (E_j) ist gegeben durch:

$$P_i = (\epsilon_{ij} - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot E_j \quad (2.1)$$

Hierbei ist ε_0 die Permittivität des Vakuums und ε_{ij} die Dielektrizitätskonstante des Materials.

2.1.2 Piezoelektrika

Die Piezoelektrika sind eine Untergruppe der Dielektrika. Piezoelektrika zeigen den direkten und den inversen piezoelektrischen Effekt [7]–[9]. Beim direkten piezoelektrischen Effekt wird durch Anlegen einer mechanischen Spannung eine makroskopische Polarisierung hervorgerufen. Beim inversen piezoelektrischen Effekt führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer makroskopischen Dehnung.

Die Ursache für das Auftreten des piezoelektrischen Effekts liegt in der Kristallstruktur des Materials. Dadurch, dass die Struktur nicht inversionssymmetrisch ist, fallen bei einer Deformation der Elementarzelle die Ladungsschwerpunkte der Anionen- und Kationengitter nicht mehr zusammen, wodurch ein Dipolmoment entsteht und eine makroskopische Polarisierung entsteht, wie in Abbildung 2.1.2-1 zu sehen.

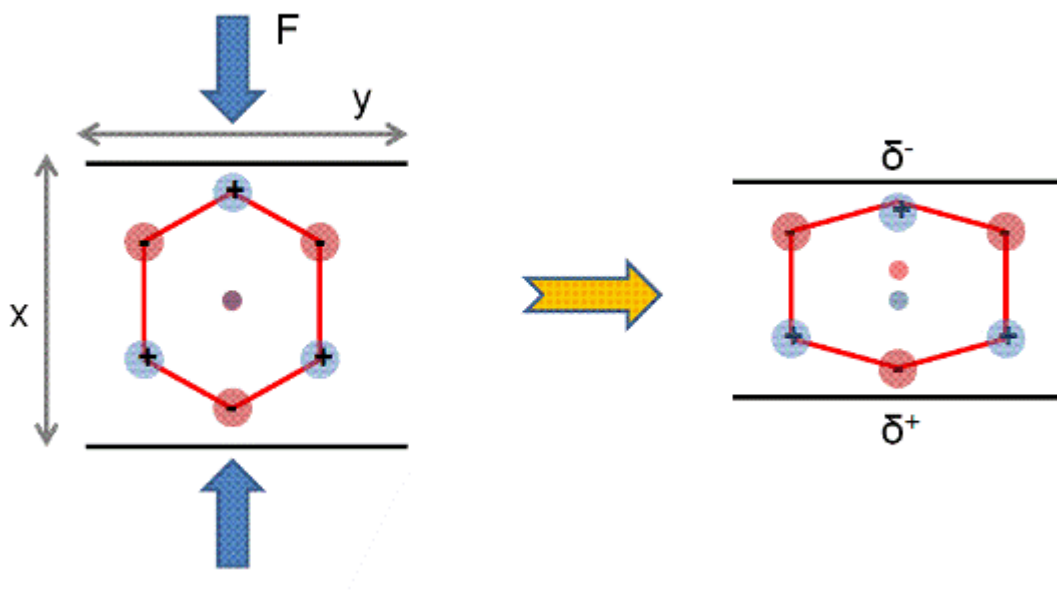


Abbildung 2.1.2-1: Direkter piezoelektrischer Effekt. Durch Anlegen einer mechanischen Kraft verschieben sich die Ladungsschwerpunkte und es kommt zur Ausbildung einer makroskopischen Polarisierung, gekennzeichnet mit δ^- und δ^+ . Abb. übernommen aus [14].

Von den 32 vorhandenen Punktgruppen besitzen 21 kein Inversionszentrum, wovon aber nur 20 piezoelektrisch sind. Die Punktgruppe 432 bildet hier eine Ausnahme: Sie ist trotz fehlendem Inversionszentrum nicht piezoelektrisch.

Für die Polarisierung ergibt sich neben dem in Gleichung 2.1 angegebenen Teil noch ein Beitrag aufgrund der Polarisierung, die durch die mechanische Spannung hervorgerufen wird:

$$P_i = d_{ikl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2.2)$$

d_{ikl} ist der piezoelektrische Koeffizient und σ_{kl} die mechanische Spannung. Die Gesamtpolarisation ergibt sich somit als Summe der Gleichungen (2.1) und (2.2) zu:

$$P_{i\,ges} = (\varepsilon_{ij} - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot E_j + d_{ikl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2.3)$$

2.1.3 Ferroelektrika

Piezoelektrika zeigen keine spontane Polarisierung. Bei ihnen kann durch Anlegen einer mechanischen Spannung oder eines elektrischen Feldes eine Polarisierung erzeugt werden. Bei einer Untergruppe der Piezoelektrika, den Pyroelektrika, hingegen kommt es beim Unterschreiten einer kritischen Temperatur, der Curie-Temperatur (T_c), zu einem Phasenübergang, infolgedessen sich entlang einer in der Kristallstruktur vorhandenen polaren Achse eine spontane Polarisierung bildet. Diese spontane Polarisierung resultiert aus einem nicht kompensierten Dipolmoment aufgrund einer gleichausgerichteten Auslenkung der Atome in der Elementarzelle. Oberhalb der Curie-Temperatur liegt das Material in einer zentrosymmetrischen paraelektrischen Phase vor, wobei das Dipolmoment verschwindet.

Bei den Ferroelektrika, die ihrerseits eine Untergruppe der Pyroelektrika darstellen, kann die Richtung der spontanen Polarisierung durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes geändert werden. Die Anzahl der Richtungen, in die die Polarisierung ausgerichtet werden kann, ist von der Kristallstruktur des Materials abhängig. In der tetragonalen Perowskitstruktur gibt es sechs, in der orthorhombischen Perowskitstruktur acht mögliche Richtungen, in die die Polarisierung ausgerichtet sein kann. Das Ändern der Polarisierungsrichtung wird dabei als „Schalten“ bezeichnet. Die Schaltbarkeit der Polarisierung ist dabei von besonderer Bedeutung für die Verwendbarkeit der Ferroelektrika als Aktuatoren, Sensoren und Speicher.

Beim Übergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase, beim Unterschreiten der Curie-Temperatur, kommt es im Material zur Ausbildung von Domänen. Als ferroelektrische Domänen bezeichnet man Bereiche gleicher Dipolausrichtung, die von Domänenwänden begrenzt werden. In einem Korn können mehrere Domänen vorliegen, somit muss die Ausrichtung der Polarisierung nicht einheitlich sein wie in Abbildung 2.1.3-1 als Beispiel zu sehen. Die Bildung der Domänen hat energetische Gründe. Bei der Ausbildung der spontanen Polarisierung kommt es zur Bildung von Ladungen an Korngrenzen und der Oberfläche des Materials. Diese Ladungen verursachen ein makroskopisches Depolarisationsfeld, das der Polarisationsrichtung entgegen ausgerichtet ist. Außerdem kommt es beim Phasenübergang zur Ausbildung innerer Spannungen. Durch die Bildung der Domänen werden sowohl die inneren Spannungen als auch das Depolarisationsfeld reduziert. Es werden allerdings nicht beliebig viele Domänen gebildet, da sich die Gesamtenergie durch die eingebrachte Domänenwandenergiedichte erhöht. Es stellt sich somit ein Gleichgewicht zwischen der Energie des Depolarisationsfeldes (aufgrund der Spannungen) und der Domänenwandenergiedichte ein.

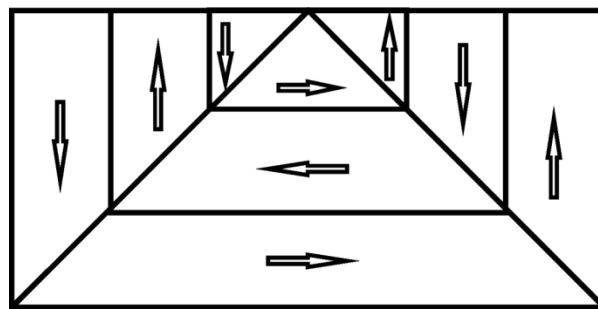


Abbildung 2.1.3-1: Schematische Darstellung der Domänenstruktur in einem Korn.

Je nach Orientierung der Dipole in den Domänen zueinander spricht man beispielsweise im Falle von PZT von 90° -, 180° -, 71° - und 109° - Domänenwänden. Den Vorgang der Änderung der Polarisationsrichtung einer Domäne, z. B. durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, bezeichnet man als Domänenschalten. Das Domänenschalten ist der Grund für den hystereseförmigen Verlauf der Polarisierung eines Ferroelektrikums beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Eine solche Polarisierungshysterese ist in Abbildung 2.1.3-2 gezeigt. Im Ausgangszustand des ungepolten Materials sind die Domänen zufällig orientiert, weshalb sich keine makroskopische Polarisierung ausbildet ($E = P = 0$). Beim Anlegen eines elektrischen Feldes (von $E = 0$ bis E_s) verläuft die Polarisierung auf der Neukurve (gestrichelte Linie). Dabei steigt die makroskopische Polarisierung nicht sprunghaft auf den Wert der Sättigungspolarisation P_s an. Dies liegt an der schrittweisen Orientierung der Körner und

Domänen zum elektrischen Feld. Domänen, die günstig zum elektrischen Feld orientiert sind, wachsen durch Domänenwandverschiebung auf Kosten ungünstig orientierter Domänen. Zusätzlich kommt es zur Nukleation neuer, günstig zum Feld orientierter Domänen, die ebenfalls wachsen. Diese Prozesse sind in Abbildung 2.1.3-3 dargestellt. Wenn die maximale Anzahl an Domänen in Feldrichtung ausgerichtet ist, ist die Sättigungspolarisation P_s erreicht. Beim Entfernen des elektrischen Feldes (E_s bis $E = 0$) geht die Polarisation auf den Wert der remanenten Polarisation P_r zurück. Der Rückgang der Polarisation wird dadurch hervorgerufen, dass ein Teil der Domänen wegen Defekten, internen Spannungen und dem depolarisierenden Feld E_d zurückschalten. Wird nun ein Feld in entgegengesetzter Richtung angelegt, sinkt die Polarisation bis auf Null bei der Koerzitivfeldstärke E_c . Danach wechselt die Polarisation ihr Vorzeichen und steigt mit zunehmendem elektrischen Feld auf den Wert $-P_s$, um beim Entfernen des Feldes auf $-P_r$ zurückzugehen. Hier wechselt wieder die Richtung des elektrischen Feldes und die zuvor beschriebenen Prozesse wiederholen sich.

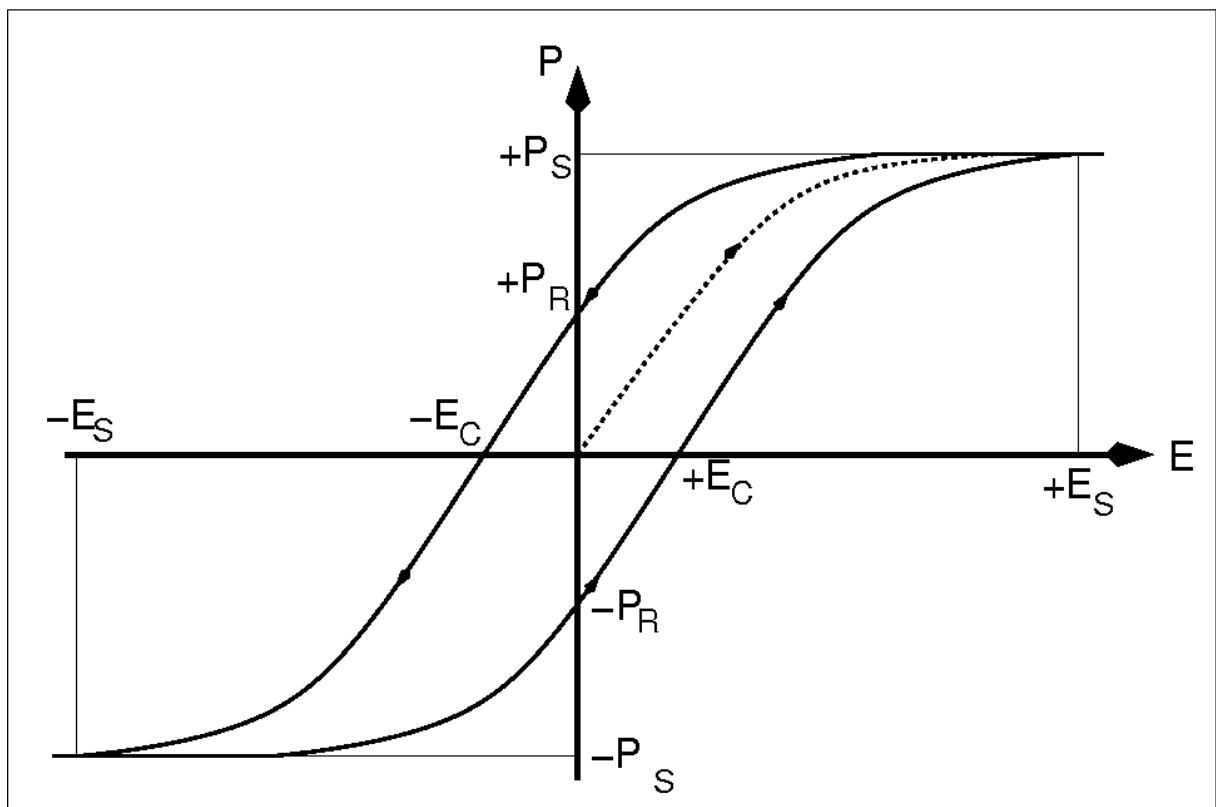


Abbildung 2.1.3-2: Schematische Darstellung einer ferroelektrischen Polarisationshysterese [15]. (P_s : Sättigungspolarisation, P_r : remanente Polarisation, E_c : Koerzitivfeldstärke, E_s : Sättigungsfeldstärke)

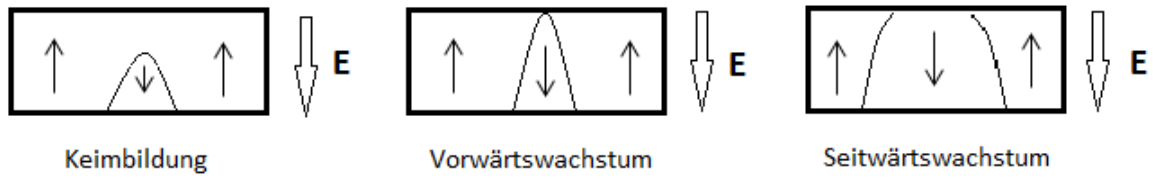


Abbildung 2.1.3-3: Schematische Darstellung des Domänenschaltens durch Keimbildung und Domänenwandverschiebung.

2.2 Perowskitstruktur

Eine weitverbreitete Kristallstruktur für Ferroelektrika ist die Perowskitstruktur [16]. Ursprünglich war dies die Bezeichnung für die Struktur des Minerals Calciumtitanat (CaTiO_3) [17]. Die Perowskitstruktur besitzt die allgemeine Summenformel ABO_3 . Sie besteht aus den Kationen A und B und dem Anion Sauerstoff. Neben den beschriebenen Oxiden können auch Fluoride und Nitride [18] die Perowskitstruktur bilden.

2.2.1 Grundlagen der Perowskitstruktur

In Abbildung 2.2.1-1 (links) ist die Elementarzelle der Perowskitstruktur zu sehen. In dieser besetzen die A-Ionen die Ecken der Elementarzelle und das B-Ion das Zentrum. Die Sauerstoffionen besetzen die Flächenmitten und bilden dabei einen Oktaeder. Die A-Ionen sind somit 12-fach mit Sauerstoff koordiniert und die B-Ionen sechsfach. In Abbildung 2.2.1-1 (rechts) ist noch eine alternative Darstellung der Elementarzelle gezeigt, bei der die B-Ionen die Ecken besetzen. Hier lässt sich gut das Netzwerk aus Sauerstoffoktaedern erkennen. Bei den beiden gezeigten Strukturen handelt es sich um die zentrosymmetrische, kubische Hochtemperaturphase, die oberhalb von T_c stabil ist. Diese ist paraelektrisch. Unterhalb der Curie-Temperatur kann das Ferroelektrikum eine tetragonal, orthorhombisch, rhomboedrisch, monoklin oder triklin verzerrte Modifikation der Perowskitstruktur einnehmen und ist damit ferroelektrisch. Beim Unterschreiten von T_c verschiebt sich das Zentralatom, wodurch die Ladungsschwerpunkte der Anionen und Kationen nicht mehr zusammenfallen und sich eine Polarisation ausbildet. Häufig kommt es im Zuge der Verzerrung der Zelle auch zu einer Verkipfung der Sauerstoffoktaeder.

Die Perowskitstruktur kann mit einer Vielzahl verschiedener Ionen auf den A- und B-Plätzen gebildet werden. Mit welchen Ionen die Perowskitstruktur dabei stabil ist, lässt sich mit dem von Goldschmidt eingeführten Toleranzfaktor vorhersagen [19]:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} \times (R_B + R_O)} \quad (2.4)$$

Hierbei sind R_A , R_B , R_O die Ionenradien der Ionen auf dem A-, B- und Sauerstoffplätzen. Bei mehreren Kationenarten werden die gemittelten Werte für den Radius des A- und B-Platzes verwendet. Für Werte des Goldschmidt-faktors zwischen 0,8 und 1,1 [17] wird eine stabile

Perowskitstruktur gebildet. Ein Wert von $t=1$ entspricht dabei der kubischen Perowskitstruktur.

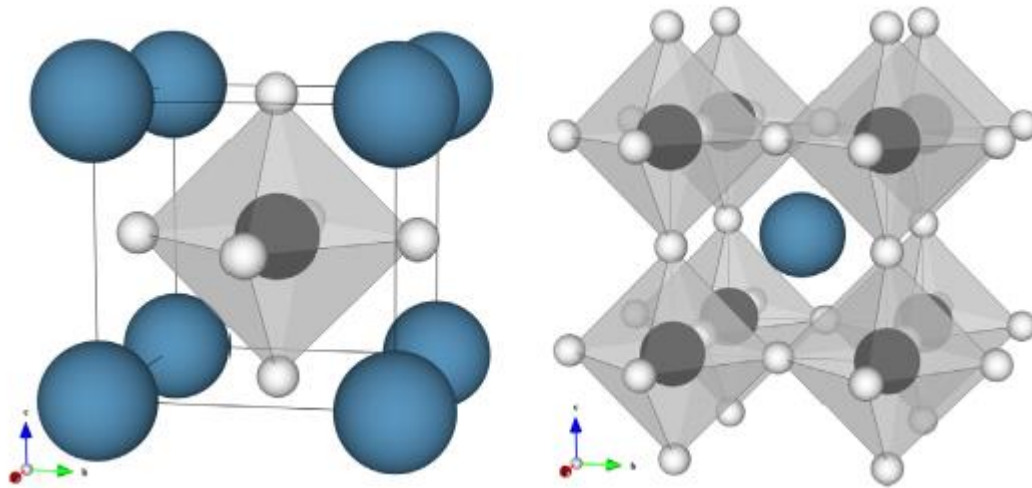


Abbildung 2.2.1-1: Zwei unterschiedliche Darstellungen der kubischen Elementarzelle der Perowskitstruktur. In der Aufstellung links sind die allgemeinen Atomlagen zu erkennen, in der Aufstellung rechts das Netzwerk der Sauerstoffoktaeder. (A-Atome = blau, B-Atome = schwarz, Sauerstoffatome = weiß) [20]

2.3 Kalium-Natrium-Niobat

Bei Kalium-Natrium-Niobat (K_xNa_{1-x})NbO₃ oder kurz KNN handelt es sich um ein Mischoxid aus ferroelektrischem Kaliumniobat KNbO₃ und antiferroelektrischem Natriumniobat NaNbO₃. KNN zeichnet sich durch eine hohe Curie-Temperatur, die mit über 400 °C über der von PZT liegt, und durch Piezoeigenschaften, die vergleichbar denen von PZT sein können, aus. Zudem weist KNN eine gute Biokompatibilität auf [21], was das Material für medizinische Anwendungen interessant macht.

2.3.1 Struktur und Phasendiagramm

KNN ist ferroelektrisch und kristallisiert in der Perowskitstruktur, wobei der A-Platz von den beiden Ionen Natrium und Kalium alternierend besetzt wird. Der B-Platz wird von Niob besetzt. KNN hat ein deutlich komplexeres Phasendiagramm als beispielsweise PZT, wie in Abbildung 2.3.1-1 zu sehen ist. Es gibt eine Reihe thermisch bedingter polymorpher Phasenübergänge (PPT, polymorphic phase transition) und eine morphotrope Phasengrenze (MPB, morphotropic phase boundary) bei 47,5 % Natriumniobat-Anteil. Bei der MPB ist allerdings noch nicht abschließend geklärt, ob es sich wirklich um eine MPB handelt. Besonders letztere Phasengrenze, die in Analogie zu PZT häufig als 50/50 bezeichnet wird, ist von besonderem Interesse, da hier ein Maximum des planaren Kopplungskoeffizienten, sowie verbesserte dielektrische Eigenschaften auftreten. Weiterhin anzumerken sind die nahezu zusammensetzungsunabhängigen PPTs bei ca. 400 °C von der paraelektrischen kubischen zur ferroelektrischen tetragonalen Phase und bei ca. 200 °C von der tetragonalen zur orthorhombischen/monoklinen Phase. Bei Raumtemperatur liegt KNN damit in einer orthorhombischen oder monoklinen Phase vor, die sich aber nur geringfügig voneinander unterscheiden. Bei noch tieferen Temperaturen liegt KNN in einer rhomboedrischen Phase vor.

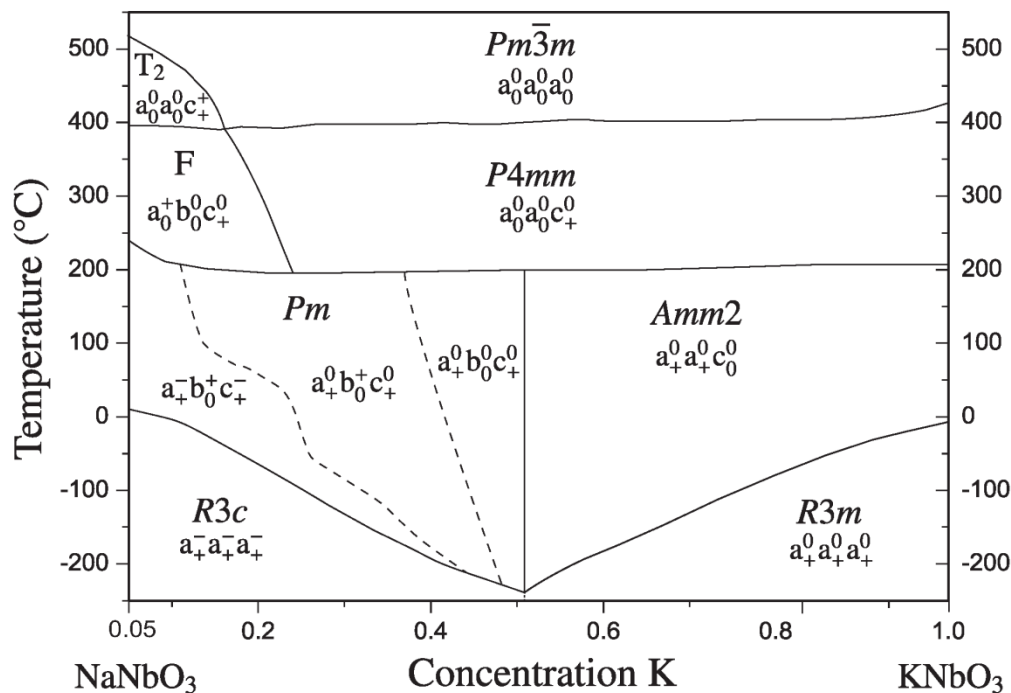


Abbildung 2.3.1-1: Phasendiagramm von $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ von Glaser et al. [22]

2.3.2 Entwicklung

Die ersten Untersuchungen an KNN wurden in den 1950er Jahren von Shirane et al. [23] durchgeführt. Dabei wurde auch die Ferroelektrizität von KNN nachgewiesen. Egerton und Dillon [24] veröffentlichten 1959 die ersten piezoelektrischen Daten zu KNN und entdeckten die verbesserten ferroelektrischen Eigenschaften bei der 50/50 Zusammensetzung (siehe Kap. 2.3.1). In den darauffolgenden Jahrzehnten waren die Forschungsaktivitäten zu KNN eher überschaubar, was vermutlich hauptsächlich daran lag, dass KNN im Vergleich zu PZT bei der Herstellung einige Nachteile aufweist. Beispielsweise können während der Temperaturbehandlung die Alkali-elemente in KNN abdampfen. Dies führt zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Keramiken. Weiterhin ist bei der Bulkkeramikherstellung mittels der Pulverroute bei druckloser Sinterung häufig nur eine unzureichende Dichte zu erreichen. Erst mit der Diskussion um das Verbot von Blei im Zuge der RoHS Richtlinie [3] gab es wieder verstärkt Forschungsanstrengungen zu KNN. Auf europäischer Ebene wurden schon 2001, vor Verabschiedung der Richtlinie, Forschungsprojekte zu KNN gestartet [25]. Durch die Veröffentlichung von Saito et al. [5] 2004 über die Herstellung dotierter KNN-Bulk-Keramiken mit vergleichbaren piezoelektrischen Eigenschaften zu kommerziellen PZT Keramiken bekam die Forschung an KNN nochmal einen zusätzlichen Schub. Heutzutage gibt es ein steigendes

Interesse an ferroelektrischen Schichten [26] aufgrund der Tendenz zur Miniaturisierung und Integration von Komponenten und aus Energiesparerwägungen. Zur Herstellung von KNN-Schichten können verschiedene Techniken verwendet werden, wie Sputtern [27], gepulste Laserabscheidung (PLD) [28] oder das Sol-Gel-Verfahren [29]. Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Verfahren ist das Sol-Gel-Verfahren ein nasschemisches Verfahren, das ohne den Einsatz von Hochvakuumtechnik auskommt. Dadurch ist eine kostengünstige Herstellung größerer Flächen möglich. Außerdem ist eine Dotierung der Keramiken einfach möglich, was bei ferroelektrischen Keramiken zur Erzielung gewünschter Eigenschaften häufig nötig ist.

Söderlind et al. [29] stellten 2005 als erste KNN-Schichten mit dem Sol-Gel-Verfahren her. Dabei wurden drei verschiedene Sol-Gel-Routen verwendet. Bei der Alkoxidroute wurden metallisches Natrium und Kalium und Niobethoxid als Präkursoren mit Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Bei der Oxalatroute wurden Niobchlorid, Natrium- und Kaliumacetat als Präkursoren mit Methoxyethanol als Lösungsmittel und Oxalsäure zusammen mit Ethylenglycol zur Komplexierung verwendet. Bei der Pechiniroute wurden dieselben Kalium- Natrium- und Niob-Präkursoren, jedoch Ethanol als Lösungsmittel und Zitronensäure zur Komplexierung verwendet. Alle drei Routen führten nicht zu einphasigen KNN-Schichten. Des Weiteren zeigten alle Schichten ein hohes Maß an Porosität und die Sole waren nicht stabil oder schwer zu reproduzieren. Die ersten phasenreinen KNN-Sol-Gel-Schichten wurden 2006 von Tanaka et al. [30] erzeugt. Die Schichten wurden ohne Alkalimetallüberschuss hergestellt. Die thermogravimetrische Untersuchung deutete auf eine Kristallisationstemperatur von 500-550 °C hin. Dies wurde durch die Diffraktionsmessungen (XRD) der Proben, die bei 450-700 °C kalziniert wurden, bestätigt. Ab einer Temperatur von 500 °C waren KNN-Reflexe zu erkennen. Bis zum Jahr 2007 wurden keine elektrischen Messdaten zu mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten KNN-Schichten veröffentlicht. Ab dem Jahr 2007 wurde eine Reihe von verschiedenen Aspekten zur Herstellung von KNN-Sol-Gel-Schichten und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Schichten analysiert.

2.3.2.1 Auswirkungen von Alkalimetallüberschüssen

Nakashima et al. [26], [31] bestimmten den Einfluss verschiedener Alkalimetallüberschüsse. Es wurden 2 %, 4 %, 10 % und 14 % Überschuss getestet. Dabei zeigte sich, dass sich zwischen 4 % und 10 % Überschuss phasenreine KNN-Schichten herstellen ließen. Die Schicht mit 10 % Überschuss zeigte die besten elektrischen Eigenschaften mit dem geringsten

Leckstrom. Es wurde auch das erste Mal ein Wert für den piezoelektrischen Koeffizient d_{33} für mit dem Sol-Gel-Verfahren produzierte KNN-Schichten ermittelt. Der Wert lag bei 46 pm/V.

Tanaka et al. [32] stellten ebenfalls Proben mit 0 %, 4 % und 10 % Alkalimetallüberschuss her, variierten aber zusätzlich das Natrium- zu Kalium-Verhältnis. Hierbei zeigten ebenfalls die Proben mit 10 % Überschuss die besten elektrischen Eigenschaften, wobei erst ab 10 % Überschuss phasenreine Schichten hergestellt werden konnten. Die Proben mit höherem Natrium-Anteil und 10 % Überschuss zeigten die besten Ergebnisse bei den Leckstrom- und Dielektrizitätskonstantenmessungen. Die Hysterese dieser Schicht zeigte allerdings eine paraelektrische Form. Daraus, dass eine Schicht mit mehr Natrium die besten Eigenschaften zeigte, schlossen die Autoren, dass mehr Natrium als Kalium während der Temperaturbehandlung abdampft.

Proben mit einem Alkalimetallüberschuss von 0 – 30 % wurden von Ahn et al. [33] hergestellt. Dabei zeigte sich, dass sich bis 10 % und über 20 % Überschuss Fremdphasen bildeten. Nur die Proben mit 10 % und 20 % Überschuss waren einphasig. Hierbei zeigte im Gegensatz zu den zuvor genannten Untersuchungen [26], [31], [32] die Probe mit 20 % Alkalimetallüberschuss die besten Ergebnisse bei der elektrischen Charakterisierung. Außerdem stellten die Autoren ein Ansteigen der Korngröße mit zunehmendem Alkalimetallüberschuss fest.

KNN-Schichten mit 10 % K, 5 % K / 5 % Na und 10 % Na Überschuss wurden von Kang et al. [34] untersucht. Die Schichten waren alle phasenrein und zeigten eine ausgeprägte (100) Textur. Bei dieser Probenserie zeigte im Gegensatz zu [32] die Probe mit 10 % K-Überschuss die besten Eigenschaften bei der Charakterisierung, was in diesem Fall auf eine höhere Volatilität von Kalium hindeutet. Auch Li et al. [35] stellten Schichten mit verschiedenem Natrium- zu Kalium-Verhältnis her. Bei dieser Versuchsreihe zeigte wiederum eine natriumreiche Zusammensetzung, eine Schicht mit 17 % Na- und 6 % K-Überschuss, die besseren Kennwerte, wie einen reduzierten Leckstrom, woraus die Autoren eine erhöhte Volatilität von Natrium ableiteten. Bei dieser Untersuchung beträgt der summierte Überschuss 23 %, was in etwa dem Optimum bei Ahn et al. [33] mit 20 % Überschuss entspricht.

Der Einfluss des Alkalimetallüberschusses auf die Mikrostruktur und Phase wurde von Kupec et al. [36] untersucht. Dazu wurden Proben mit 0 %, 5 % und 10 % Alkalimetallüberschuss hergestellt. Alle Schichten waren einphasig mit einer (100) Orientierung. Mit diesen Proben konnten auch ohne Alkalimetallüberschuss fremdphasenfreie KNN-Schichten erzeugt werden, allerdings mit einer inhomogenen Natrium- und Kalium-Verteilung. Die Autoren stellten, wie

[33], ebenfalls eine Zunahme der Korngröße mit erhöhtem Alkalimetallüberschuss fest, wobei für die Makrostruktur die Höhe des Überschusses entscheidend ist, und nicht, ob mehr Natrium oder Kalium enthalten ist. Es wurde weiter festgestellt, dass die Volatilität von Kalium höher ist als die von Natrium. Außerdem konnte ein Einfluss des Überschusses auf die Kristallisationstemperatur festgestellt werden. Mit steigendem Überschuss nahm diese ab.

Neben den zuvor aufgeführten Untersuchungen, die sich explizit mit dem Einfluss des Alkalimetallüberschusses befassen, gibt es noch eine Reihe weiterer Veröffentlichungen, in denen mit einem Überschuss gearbeitet wurde, wobei allerdings andere Parameter untersucht wurden. So findet man eine Vielzahl von verschiedenen „optimalen“ Alkalimetallüberschüssen von 0 % [37]; 10 % [26], [31], [32], [34], [38]; 15 % [39]; 20 % [33], [35], [40], [41] und 30 % [42], [43]. Ebenfalls zur Frage, ob die Volatilität von Natrium oder Kalium höher, oder bei beiden gleich sind, lässt sich keine klare Antwort geben. Einige Autoren kommen zu dem Schluss, Kalium habe eine höhere Volatilität [34], [43], bei anderen ist es Natrium [32], [35], wobei in den meisten Veröffentlichungen ein auf Natrium und Kalium gleichmäßig aufgeteilter Überschuss verwendet wird. Somit bleibt festzuhalten, dass sich aus der Literatur weder zur Frage ob Natrium oder Kalium stärker abdampft, noch zum „optimalen“ Alkalimetallüberschuss eine klare Feststellung treffen lässt.

2.3.2.2 Einfluss der Temperaturführung

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Eigenschaften Sol-Gel basierter KNN-Schichten ist das Temperaturprogramm, das bei der Herstellung verwendet wird. Dementsprechend gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit diesem Thema befassen. Der Einfluss verschiedener Kalzinierungstemperaturen von 450 °C bis 700 °C wurde von Tanaka et al. [30] untersucht. Zur Herstellung der Schichten wurde ein dreistufiges Temperaturprogramm mit einem Trocknungsschritt bei 150 °C, einem Pyrolyseschritt bei 350 °C und abschließender Kalzinierung verwendet. Eine Thermogravimetrie-Differentialthermoanalyse (TG-DTA) ergab eine Kristallisationstemperatur von 500–550 °C. Dieses Ergebnis wurde durch XRD-Messungen der Proben bestätigt. Ab einer Kalzinierungstemperatur von 500 °C waren KNN-Reflexe zu erkennen. Die Korngröße hatte bei 600 °C ihr Maximum und fiel bei steigender Kalzinierungstemperatur wieder ab.

Ein dreistufiges Temperaturprogramm wurde auch von Wu et al. [44] verwendet. Dabei wurden Kalzinierungstemperaturen von 450 °C bis 650 °C genutzt. Die TG-DSC (Differential

Scanning Calorimetry) Messung ergab eine Kristallisationstemperatur von 560 °C, wobei die XRD-Messungen schon ab 500 °C KNN-Reflexe zeigten. Alle Schichten waren dabei phasenrein und zeigten eine (110) Orientierung. Die Probe, die bei 500 °C kalziniert wurde, wies allerdings einige Poren auf der Oberfläche auf. Die Probe, die bei 600 °C kalziniert wurde, hatte die dichteste Mikrostruktur.

Lai et al. [43] hingegen verwendeten ein zweistufiges Temperaturprogramm. Dabei variierten sie sowohl die Kalzinierungstemperatur von 800 °C – 900 °C als auch die Pyrolysetemperatur von 200 °C – 500 °C. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) deutete auf eine Kristallisationstemperatur von ca. 600 °C hin. Die XRD-Messungen zeigten jedoch unter 800 °C keine zu KNN gehörigen Reflexe. Bei allen Kalzinierungs- wie Pyrolysetemperaturen waren Reflexe einer Fremdphase erkennbar. Erst die Zugabe von 30 % Alkalimetallüberschuss führte zu phasenreinen KNN-Schichten. Diese Schicht wurde bei 400 °C pyrolysiert und bei 800 °C kalziniert. Dies zeigt, dass der Alkalimetallüberschuss mit dem Temperaturprogramm eng verknüpft ist. Festzuhalten bleibt die gegenüber z.B. [30] deutlich höhere Kristallisationstemperatur.

Yan et al. [45] verwendeten aufgrund der Ergebnisse der TG-DTA Untersuchung ebenfalls ein zweistufiges Temperaturprogramm, wobei Pyrolysetemperaturen von 350 °C bis 450 °C und Kalzinierungstemperaturen von 500 °C bis 650 °C getestet wurden. Die TG-DTA Messung ergab, dass die Zersetzung der Carboxylate und Alkoxide bei ca. 350 °C stattfindet und die Kristallisation bei ca. 500 °C beginnt. Bei der Schicht, die bei 450 °C pyrolysiert wurde, traten Fremdphasen bei den XRD-Messungen auf. Die Proben, die bei 350 °C und 400 °C pyrolysiert und bei 650 °C kalziniert wurden, waren hingegen fremdphasenfrei. In Übereinstimmung mit der TG-DTA Messung waren bei der bei 500 °C kalzinierten Probe KNN-Reflexe zu erkennen. Alle Schichten, bis auf die bei 500 °C kalzinierte, zeigten eine (100) Orientierung. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur nahm das FWHM (Full width at half maximum, Halbwertsbreite) der XRD-Reflexe der Schichten ab und die Korngröße nahm zu.

Eine Studie zum Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die Eigenschaften von KNN-Schichten wurde von Li et al. [37] durchgeführt. Als Basis wurde ein zweistufiges Temperaturprogramm mit einem Pyrolyseschritt bei 400 °C und einer Kalzinierung bei 500 °C bis 700 °C verwendet. Der Kalzinierungsschritt wurde dabei in sauerstoffreicher Atmosphäre durchgeführt. Um den Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die Eigenschaften der Schicht zu untersuchen, wurden Schichten mit derselben Temperaturbehandlung, jedoch mit zusätzlicher Auslagerung bei 550 °C ebenfalls in sauerstoffreicher Atmosphäre hergestellt. Die

Nachbehandlung führte zu einer besseren Kristallinität und verbesserter, dichter Morphologie der Oberfläche. Dies spiegelt sich in einer Steigerung der Dielektrizitätskonstanten und reduzierten dielektrischen Verlusten wider.

Aus den Versuchen zur Temperaturführung lässt sich ableiten, dass die Kristallisationstemperatur für mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte KNN-Schichten bei ca. 500 °C liegt. Ob ein zweistufiges oder dreistufiges Temperaturprogramm besser geeignet ist, hängt anscheinend von den individuellen Parametern, wie z. B. der Konzentration der Lösung oder der abgeschiedenen Einzellagenschichtdicke ab.

2.3.2.3 Substrateinfluss

Das Substrat ist bei der Schichtabscheidung von zentraler Bedeutung. Dies ist auch beim Sol-Gel-Verfahren der Fall. In der Regel werden zur Abscheidung von Sol-Gel KNN-Schichten platinbeschichtete Siliziumwafer verwendet. Der übliche Schichtaufbau der Wafer ist dabei Pt/Ti/SiO₂/Si. Die Platinschicht dient dabei als untere Elektrode für die elektrische Charakterisierung der Schichten. Die Auswirkungen von zwei mit unterschiedlichen Parametern abgeschiedenen Platinschichten auf die Qualität von KNN-Schichten wurde von Tanaka et al. [46] untersucht. Dazu wurde für den einen Substrattyp die Platin- und Titanschicht bei Raumtemperatur aufgesputtert und für den anderen bei 300 °C. Nach dem Anlassen der unbeschichteten Substrate bei 500 °C und 600 °C zeigte sich bei den bei Raumtemperatur aufgetragenen Schichten eine Oxidation der Titanschicht und eine Verschiebung des Pt (111)-Reflexes bei den XRD-Messungen. Bei den bei 300 °C abgeschiedenen Schichten war keine Veränderung zu erkennen. Die KNN-Schichten, die auf dem bei 300 °C gesputtertem Substrat abgeschieden wurden, zeigten bei den XRD-Messungen eine deutlich verbesserte Kristallinität mit (100)-Textur. Auch bei den Leckstrommessungen zeigte sich ein deutlicher Unterschied. Die Probe auf dem bei Raumtemperatur gesputterten Substrat hatte eine um zwei Größenordnungen höhere Stromdichte als die Probe auf dem heißgesputterten Substrat.

Zwei unterschiedliche Substrattypen wurden von Nakashima et al. [47] verglichen. Es wurden Pt(100)/MgO(100) und Pt(111)/Ti/SiO₂/Si als Substrate verwendet. Das Pt/MgO-Substrat führte zu einer ausgeprägten (100)-Textur der KNN-Schicht, wohingegen die Schicht auf Pt/Ti/SiO₂/Si eine pulverartige Intensitätsverteilung zeigte. Bei der Leckstrommessung zeigte

die Schicht auf Pt/MgO deutlich höhere Werte, allerdings aufgrund der Textur auch eine deutlich höhere remanente Polarisierung als die Schicht auf dem Pt/Ti/SiO₂/Si-Substrat.

Goh et al. [39] untersuchten die Titan-Diffusion aus der Haftschrift des Pt/Ti/SiO₂/Si-Substrats in die KNN-Schicht. Es ist seit langem bekannt, dass Titan aus der Haftschrift durch das Platin diffundiert [48], [49]. Bei PZT war dieser Effekt vernachlässigbar, da die Schicht selbst schon Titan enthält. Bei KNN hingegen besetzt das Ti⁴⁺ den Nb⁵⁺ Platz, wirkt wie eine Dotierung und erhöht die Leitfähigkeit. Es zeigte sich, dass die Heizrate einen mindestens genauso großen Einfluss auf die Menge des diffundierten Titans hat wie die Kalzinierungstemperatur. Wie zu erwarten nahm die Diffusion mit steigender Kalzinierungstemperatur zu, aber eben auch deutlich mit steigender Heizrate. Die elektrischen Eigenschaften verschlechterten sich deutlich mit zunehmender Eindiffusion von Titan. So stieg bspw. der Leckstrom stark an. Mit den normalerweise verwendeten Pt/Ti/SiO₂/Si-Substraten tritt immer Titandiffusion auf. Es ist daher wichtig, durch z. B. verbesserte Temperaturführung das Ausmaß der Diffusion möglichst gering zu halten oder nach alternativen Substraten ohne Diffusionsprobleme zu suchen.

2.3.2.4 Chemische Modifikationen

Die chemische Modifikation des Sols durch Zugabe von Polyvinylpyrrolidon (PVP) zur Lösung wurde von Wang et al. [50]–[53] untersucht. Die Experimente mit Kalzinierungstemperaturen von 500 °C – 700 °C [50] ergaben ab 550 °C eine kristalline KNN-Schicht. Die Kristallisationstemperatur liegt im selben Bereich wie bei den KNN-Schichten, die ohne PVP-Zugabe hergestellt wurden [30]. Alle Proben waren fremdphasenfrei. Die Probe, die bei 600 °C kalziniert wurde, zeigte die besten elektrischen Eigenschaften. Der piezoelektrische Koeffizient d_{33} betrug 61 pm/V. Diese guten Ergebnisse wurden trotz der Poren erreicht, die alle Schichten zeigten, wobei die bei 600 °C hergestellte Probe deutlich die geringste Porosität aufwies. Die Schichten waren mit einer Schichtdicke von 3,5 µm ungewöhnlich dick, was die guten elektrischen Werte trotz Porosität erklären könnte. Verschiedene Pyrolysetemperaturen von 330 °C – 480 °C [52] wurden ebenfalls untersucht. Diese Temperaturen wurden aufgrund der durchgeführten TG-DSC Analyse gewählt und hängen mit der thermischen Zersetzung von PVP zusammen. Die besten Ergebnisse wurden mit der niedrigsten Pyrolysetemperatur erzielt. Diese Schicht zeigte die höchste Kristallinität und keine Porosität. Die Autoren erklärten dies mit einem höheren Anteil an PVP, der nach der Pyrolyse in der Schicht verbleibt, um dann die Kristallisation und das Kornwachstum zu fördern und so dichte

Schichten zu erzeugen. Der Einsatz von PVP mit unterschiedlichem Molekulargewicht [51] ergab, dass es bei niedrigen Molekulargewichten (29000/55000) zur Bildung von Fremdphasen kam. Sehr hohe Molekulargewichte (1300000) führten allerdings zu schlechten elektrischen Eigenschaften. Die besten Werte zeigten die Schichten bei PVP mit mittlerem Molekulargewicht (360000). Es zeigte sich außerdem, dass der größte Teil des Natriums und Kaliums schon vor der Kristallisation bei Temperaturen zwischen 300 °C und 500 °C abdampfte. Zu diesem Ergebnis kamen auch Goh et al. [54] bei ihren Untersuchungen. Es zeigte sich, dass auch die Schichtdicke ein kritischer Faktor ist [53]. Bei dünnen (1 μm) und sehr dicken (5 μm) Schichten traten sehr viele Poren auf, was sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften auswirkte. Insgesamt zeigten die mit PVP modifizierten KNN-Schichten keine besseren Eigenschaften als Schichten, die ohne PVP Zugabe hergestellt wurden. Der Haupteinfluss beruhte auf einer deutlich höheren Schichtdicke.

2.3.2.5 Dotierungen

Neben den Versuchen, durch einen Alkalimetallüberschuss die Eigenschaften der KNN-Schichten zu verbessern, wurde auch probiert, dies mit Hilfe von Dotierungen zu erreichen. Dabei wurden verschiedene Elemente untersucht, die den A- oder B-Platz der KNN-Struktur einnehmen.

Lithium:

Als Dotierelement, das den A Platz besetzt, wurde Lithium verwendet. Eine Dotierkonzentration von 5 % Lithium wurde von Ahn et al. [40] untersucht. Es zeigte sich, dass Lithium das Kornwachstum fördert. Daher zeigte die mit Lithium dotierte Schicht im Vergleich zur undotierten Vergleichsprobe eine deutlich reduzierte Porosität. Lithium soll außerdem die Volatilität von Natrium und Kalium verringern. Die dotierte Schicht zeigte einen um drei Größenordnungen reduzierten Leckstrom und eine Sättigung der Polarisierung bei der Hysteresemessung.

Die Versuche von Lai et al. [55] mit 0 % – 8 % Lithiumdotierung zeigten ähnliche Ergebnisse. Die optimale Lithiumkonzentration lag bei dieser Versuchsreihe bei 6 %, wobei alle Proben phasenrein waren und mit zunehmendem Lithiumgehalt die (100) Orientierung zunahm. Es ergab sich ebenfalls ein verstärktes Kornwachstum durch die Lithiumdotierung. Die Probe mit 6 % Lithium zeigte den außergewöhnlich hohen d_{33} Wert von 192 pm/V, wohingegen die

Leckstrom- und Hysteresemessung nur durchschnittliche Werte erreichten, die nicht über denen undotierter Proben lagen.

Mangan:

Mangan als Dotierelement kann abhängig von seiner Oxidationsstufe und damit dem Ionenradius sowohl den A- als auch den B-Platz der KNN-Struktur einnehmen. Eine Mangandotierung mit 2 % wurde von Wang et al. [56] durchgeführt. Sowohl die mangandotierte, als auch die Vergleichsprobe waren phasenrein mit (100) Orientierung. Mangan kann eine Reihe von Oxidationsstufen einnehmen und dadurch Ladungsträger kompensieren, die z. B. durch die Volatilität von Natrium und Kalium entstanden sind. Dadurch lassen sich die verbesserten Werte der Permittivität und des Leckstroms erklären, wobei diese Werte absolut gesehen nicht besser waren als bei undotierten Proben in anderen Publikationen.

Vanadium und Tantal:

Als Dotierelemente für den B-Platz der KNN-Struktur wurden Vanadium und Tantal untersucht. Experimente zur Vanadiumdotierung wurden von Li et al. [41] durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei Vanadiumdotierung sowohl die Kristallinität als auch die Morphologie der KNN-Schicht günstigere Werte erreichten. Die dotierte Schicht zeigte keine Porosität und Mikrorisse im Gegensatz zur undotierten Vergleichsschicht. Dies spiegelt sich in den verbesserten elektrischen Kennwerten wider. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei der Tantaldotierung [57], bei der eine Verbesserung der Morphologie der Schicht durch eine Reduzierung der Porosität feststellbar war. Dies führte zu einem reduzierten Leckstrom gegenüber der undotierten Vergleichsprobe. Auch ließ sich eine Sättigung der Polarisation der Hysteresekurve erzielen. Bei den Röntgenmessungen zeigte sich, dass die undotierte Schicht eine orthorhombische Struktur hatte, wohingegen die dotierte Schicht eine pseudokubische Struktur aufwies. Messungen der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur zeigten, dass der Phasenübergang von orthorhombisch nach tetragonal unter Raumtemperatur verschoben wurde.

Mit Dotierungen lassen sich Verbesserungen der Morphologie und der elektrischen Eigenschaften erzielen. Im Vergleich mit guten undotierten KNN-Schichten aus anderen Publikationen zeigen sich, wenn überhaupt, meist jedoch nur geringfügige Verbesserungen.

2.4 Das Sol-Gel-Verfahren

2.4.1 Geschichte und Anwendungen

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein seit langem bekanntes Verfahren. Erste Forschungen auf diesem Gebiet gehen auf die Mitte des 19. Jahrhunderts zurück, als Ebelman SiO_2 -Gele untersuchte [58]. D. Roy und R. Roy gelang es um 1950 eine Reihe neuer keramischer Oxide zu erhalten, die über die herkömmliche Pulverroute nicht herzustellen waren [59]. Dabei machten sie sich die hohe chemische Homogenität des Sol-Gel-Verfahrens zunutze. Um 1960 erfuhr das Sol-Gel-Verfahren eine weitere bedeutende Entwicklung, als es in den USA für die Herstellung von Kernbrennstoffen verwendet wurde. Anfang der 80er Jahre erweiterte sich erneut das Einsatzspektrum des Sol-Gel-Verfahrens. Es wurde nun zur Herstellung dünner Schichten, Fasern und im Bereich elektronischer Anwendungen genutzt [60].

Das Sol-Gel-Verfahren besitzt ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten. Mittels des nasschemischen Verfahrens ist die Herstellung keramischer kristalliner und amorpher Produkte möglich. Ausgehend vom Sol lassen sich sehr feine Pulver, monolithische Keramiken, Keramikfasern, Gläser, anorganische Membranen und dünne Beschichtungen herstellen. (Abb. 2.4.1-1).

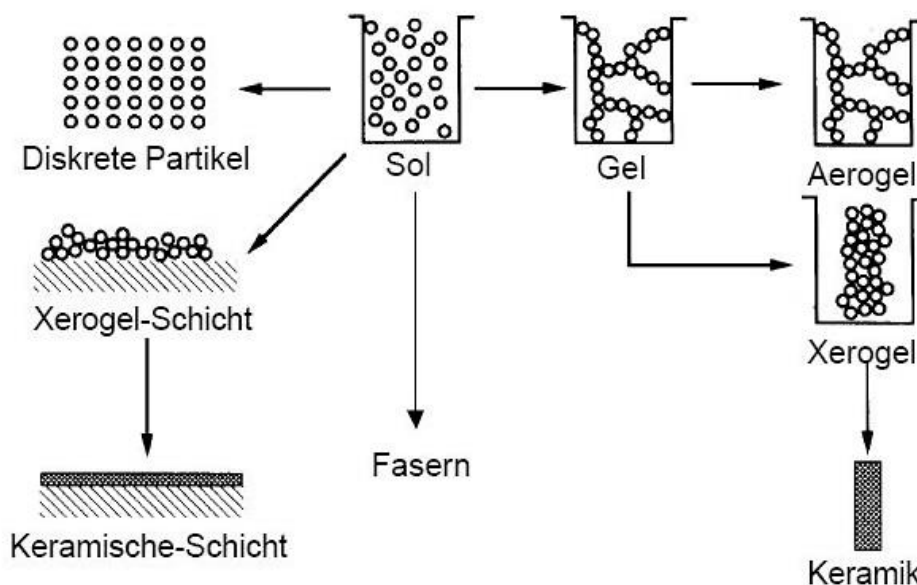


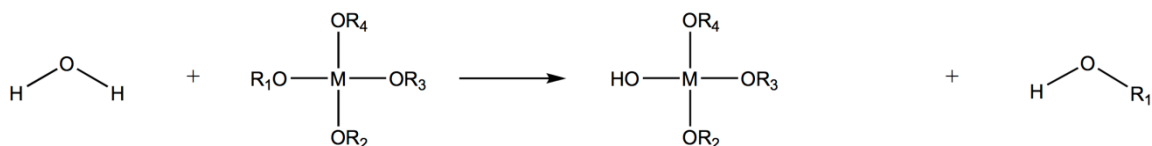
Abbildung 2.4.1-1: Anwendungsgebiete des Sol-Gel-Verfahrens [61]

Aufgrund der breitgefächerten Einsatzmöglichkeiten werden heute viele Produkte im industriellen Maßstab mittels des Sol-Gel-Verfahrens produziert. Als eine der wichtigsten kommerziellen Anwendungen gilt das Herstellen von dünnen Schichten und Beschichtungen. Hier sind als Beispiel die Antireflexionsbeschichtungen an Glasfassaden und Antikratzbeschichtungen auf diversen Produkten zu nennen.

2.4.2 Theorie des Sol-Gel-Verfahrens

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein Syntheseverfahren auf Basis chemischer Reaktionen. Als Sole werden kolloidale Lösungen bezeichnet, in denen eine dispergierte Phase, z.B. Partikel oder Makromoleküle, eine Größe von etwa 1-1000 nm haben. Die Moleküle folgen der Braunschen Molekularbewegung. Die Wechselwirkung der dispergierten Partikel ist durch Kräfte mit kurzer Reichweite bestimmt, wie Van der Waals-Anziehung und Oberflächenladungen. Bei den dispergierten Partikeln handelt es sich um Präkursoren. Diese sind in der Regel von organischen oder anorganischen Liganden umgebene Metalle, wie z.B. Alkoxide [61]. Bei der Reaktion der Präkursoren mit Wasser kommt es zur Hydrolyse [62] (Abb. 2.4.2-1). Die anschließende Kondensationsreaktion (Abb. 2.4.2-1) führt zur Ausbildung einer Netzwerkstruktur der Partikel [63]–[65].

Hydrolyse:



Kondensation:

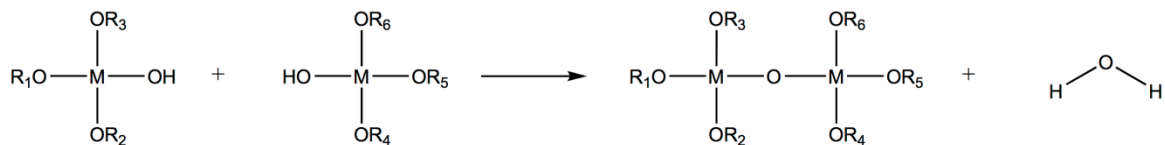


Abbildung 2.4.2-1: Hydrolyse und Kondensationsreaktion.

Wenn diese Reaktion vollständig abgelaufen ist, hat man ein einziges Netzwerk der festen Phase. Den Zustand einer durchgängigen festen Phase, die von einer durchgängig flüssigen

Phase durchzogen ist, bezeichnet man als Gel [66], [67]. Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Sols können auch nach Erreichen des Gel-Zustandes weiter ablaufen und zu einer weiteren Viskositätssteigerung des Gels führen. Dies kann bis zur vollständigen Erstarrung (gelatineartiger Zustand) führen. Diesen unerwünschten Vorgang bezeichnet man als Alterung des Gels [68], [69]. Ein weiterer Alterungsvorgang, der auf dem Schrumpfen des Netzwerks aufgrund des Austritts der flüssigen Phase beruht, wird als Synärese bezeichnet [70].

Durch Verdampfung des Lösungsmittels bei der Trocknung oder im Vakuum erhält man das Xerogel. Hierbei sind die Hohlräume im Netzwerk mit dem Umgebungsgas gefüllt. Der Prozess vom Gel zum Xerogel kann in drei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase ist die Trocknungsrate konstant. An der Oberfläche des Gels verdampft die Flüssigkeit und das Gel schrumpft entsprechend dem Volumen der verdampften Flüssigkeit. Dies setzt sich fort bis zum Erreichen des kritischen Punktes, an dem das Gel so fest geworden ist, dass es den Kapillarkräften standhält und die Schrumpfung damit aufhört. Ab diesem Punkt sinkt die Trocknungsrate, da nun die Flüssigkeit aus den Poren des Gels heraus verdampft. Zu Beginn der sinkenden Trocknungsrate (Phase 2) wird die Flüssigkeit durch Kapillarkräfte durch die teilweise leeren Poren an die Oberfläche befördert. Im weiteren Verlauf (Phase 3) verdampft die Flüssigkeit nur noch im Inneren des Gels und gelangt über Gasdiffusion an die Oberfläche [71].

In der ersten Phase existiert ein Druckgradient vom Inneren zur Oberfläche. Aufgrund der begrenzten Durchlässigkeit des Netzwerks kann die Flüssigkeit nicht so schnell aus dem Inneren nachgeliefert werden, wie sie an der Oberfläche verdampft. Dadurch ist die Schrumpfung an der Oberfläche größer als im Inneren. Da sich das Gel nicht in alle Richtungen gleich zusammenziehen kann, entstehen auf der Oberfläche Zugspannungen σ_x (Gl. 2.5), die mit der Dicke h der Gelschicht ansteigen. Diese Spannungen können während des Trocknungsprozesses zu Rissen führen [72].

$$\sigma_x(h) \approx \frac{h \cdot \eta_h \cdot V}{3D} \quad (2.5)$$

η_h = Viskosität, V = Verdampfungsrate der Flüssigkeit, D = Permeabilität des Netzwerks

Bei dünnen Schichten kommen die Spannungen nicht von Spannungsgradienten aufgrund der ungleichmäßigen Trocknung wie bei größeren Gelkörpern. Hier ist die Ursache der Spannung,

dass sich das Substrat bei der Schrumpfung nicht in gleicher Weise verformt wie die Schicht. Bei einem starren Substrat erfolgt die Schrumpfung der Schicht somit fast ausschließlich senkrecht zur Oberfläche. Die Spannungen in der Schicht entsprechen damit in etwa der Größenordnung des Kapillardruckes F in der Flüssigkeit (Gl. 2.6) [61].

$$\sigma_x(h) \approx F \quad (2.6)$$

Diese Zugspannungen sind in der Regel größer als die Festigkeit des Gels. Dennoch können dünne Schichten unter gewissen Bedingungen rissfrei hergestellt werden. Dies begründet sich damit, dass Rissfortschritt nur auftritt, wenn die Spannungsintensität K an der Risspitze größer als die Bruchzähigkeit K_{Ic} des Materials ist. Bei dünnen Schichten ist die mechanische Energiefreisetzungsrate G proportional zur Schichtdicke h (Gl. 2.7).

$$G \propto h \quad (2.7)$$

Daraus ergibt sich mit der Griffith-Gleichung [73]:

$$K \propto \sqrt{G} \rightarrow K \propto \sqrt{h} \quad (2.8)$$

Daran lässt sich ablesen, dass bei entsprechend geringer Schichtdicke h die Spannungsintensität K an der Risspitze kleiner ist als die Bruchzähigkeit K_{Ic} . Somit gibt es eine kritische Schichtdicke, unterhalb derer es möglich ist, rissfreie Schichten herzustellen [74].

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Schichten mit einer Dicke größer als der kritischen Dicke, besteht darin, Substanzen zuzugeben, die ihrerseits ein Netzwerk ausbilden und damit

einen Teil der Spannungen aufnehmen. Ein Beispiel einer solchen Substanz ist Polyvinylpyrrolidon (PVP) [75].

Das Xerogel besitzt eine sehr hohe Porosität. Die Poren sind sehr fein, wodurch sich eine sehr große Oberfläche ergibt. Da die Triebkraft beim Sintern die Reduzierung der Oberfläche ist, ist die Triebkraft bei Xerogelen erheblich höher als bei klassischen Pulver-Keramikgrünkörpern. Deshalb lassen sich Sol-Gel basierte Keramiken bei erheblich geringeren Temperaturen sintern als bei der klassischen Pulverroute. Dies ist bei Beschichtungen auf temperatursensiblen Substraten ein erheblicher Vorteil [61].

Der Sinterprozess des Xerogels teilt sich in drei Phasen auf [61]. In der ersten Phase tritt Gewichtsverlust bei nur geringer Schwindung auf. Die zweite Phase ist durch Schrumpfung und Gewichtsverlust gekennzeichnet, während in der dritten Phase die Schrumpfung bei geringem Gewichtsverlust dominiert. Der Gewichtsverlust in der ersten Phase ergibt sich aus der Entfernung des Lösungsmittels und des physisorbierten Wassers. Die geringe Schrumpfung ergibt sich durch die Entfernung des physisorbierten Wassers von der Oberfläche. Der Kapillardruck steigt, wodurch Zugspannungen im Gel auftreten. Diese werden durch Spannungen aufgrund der thermischen Ausdehnung überlagert. Der Gewichtsverlust in der zweiten Phase kommt durch das Austreten organischer Inhaltsstoffe und Wasser zustande. Kondensationsreaktionen führen zu einer Verdichtung und damit zur Schrumpfung. Weitere Schrumpfungsprozesse in Phase zwei kommen durch die strukturelle Relaxation. Dabei werden freie Volumina in irreversiblen Prozessen durch diffusive Bewegung des Netzwerks vermindert. Dieser Prozess ist auch für die Schrumpfung in Phase drei verantwortlich. Durch das Austreten der organischen Inhaltsstoffe in Phase zwei entstehen große Gasvolumina. Diese Gasvolumina können wegen der Verdichtung durch die Schicht nur langsam entweichen. Deshalb entsteht ein hoher Druck in den Poren, der zur Rissbildung in der Schicht führen kann.

2.5 Spin-Coating

2.5.1 Theorie

Das Spin-Coating-Verfahren wird schon einige Jahrzehnte zum Aufbringen dünner Schichten genutzt. Dabei wird die Lösung auf das horizontal rotierende Substrat appliziert. Die durch die Rotation auftretende Zentrifugalkraft führt zu einer Verteilung des Materials auf dem Substrat, wobei überschüssiges Material vom Substrat weggeschleudert wird. Zusätzlich verdampft ein Teil des Lösungsmittels während des Prozesses, was zu einer Erhöhung der Viskosität der Lösung führt. Nachdem die Rotation des Substrates gestoppt wurde, ist auf der Oberfläche eine feste oder flüssige dünne Schicht vorhanden. Die dabei entstehende Schichtdicke hängt von einer Vielzahl von Parametern ab. Dies sind sowohl Parameter der Lösung wie Viskosität, Feststoffgehalt und Oberflächenspannung als auch Parameter des Prozesses, wie die Geschwindigkeit der Scheibe und die Rate, mit der die Drehzahl erhöht wird. Aber auch die Umgebungsbedingungen spielen eine Rolle, hier sind z.B. die Temperatur und das Umgebungsmedium von unmittelbarer Bedeutung. Diese Vielzahl von Einflussfaktoren zeigt, dass es beim Spin-Coating von großer Wichtigkeit ist, die Parameter immer konstant zu halten, da Variationen einen großen Einfluss auf die fertige Schicht haben.



Abbildung 2.5.1-1: Spincoater [76].

Abbildung 2.5.1-1 zeigt den für die vorliegende Arbeit verwendeten Spin-Coater. Der Spin-Coating-Prozess lässt sich in drei Teile einteilen. Diese Schritte sind in Abbildung 2.5.1-2 zu sehen.

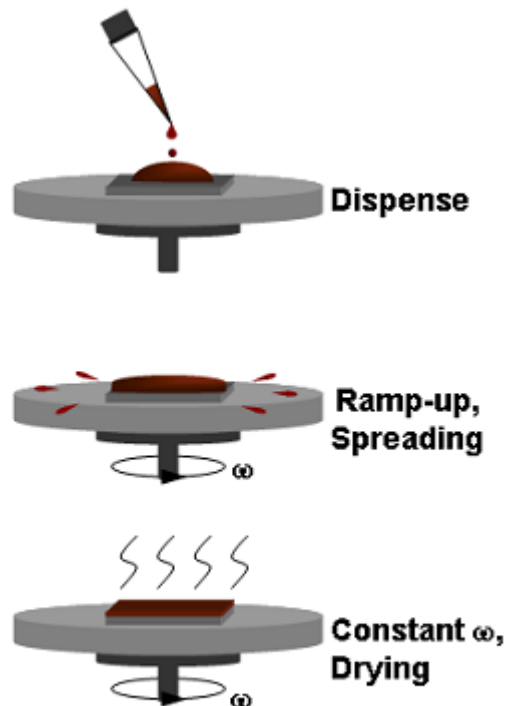


Abbildung 2.5.1-2: Teilschritte des Spin-Coatings [77].

Der erste Teil ist der Depositionsschritt, bei dem die Lösung auf das Substrat aufgebracht wird. Dies kann auf dem ruhenden Substrat oder auf dem sich drehenden Substrat erfolgen. Die Menge der aufgetragenen Lösung richtet sich nach der zu beschichtenden Fläche und der Viskosität der Lösung. Je größer die Fläche und je höher die Viskosität, desto mehr Lösung wird verwendet. Der zweite Teil wird als Spreading bezeichnet. Dabei wird der Drehteller auf seine Endgeschwindigkeit beschleunigt, diese liegt üblicherweise bei 1000-8000 U/min. Die Adhäsionskräfte an der Grenzfläche Lösung/Substrat und die Zentrifugalkraft, die auf die rotierende Lösung wirken, ergeben eine starke Scherung der Lösung, was zu einem radialen Fluss der Lösung führt. Dadurch wird die Lösung auf dem Substrat verteilt und überschüssige Lösung am Rand weggeschleudert. Dieser Schritt kann von nur einigen Sekunden bis zu einigen Minuten dauern, je nach Substrat und Lösung. Die gewählte Umdrehungszahl und Zeit haben großen Einfluss auf die spätere Schichtdicke, wie in Abbildung 2.5.1-3 schematisch zu erkennen ist.

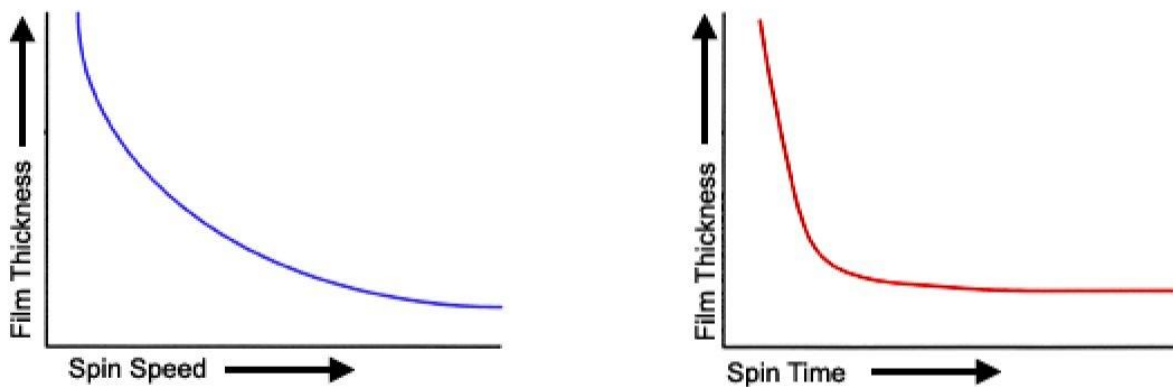


Abbildung 2.5.1-3: Einfluss von Geschwindigkeit und Zeit auf die Schichtdicke [78].

Der dritte Teil ist die Verdampfung des Lösungsmittels. Dies geschieht auch schon im zweiten Teil, kann aber durch zusätzliche Wärmequellen am Spincoater noch deutlich verstärkt werden. Durch das verdampfte Lösungsmittel nimmt die Viskosität solange zu, bis weitere Drehbewegungen keinen Einfluss mehr auf die Schichtdicke haben. Bei diesem Schritt spielen Parameter wie Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur eine wichtige Rolle [79], [80].

2.5.2 Modelle und Untersuchungen zum Spin-Coating-Prozess

Der Spin-Coating-Prozess ist bedingt durch die vielen Faktoren, die ihn beeinflussen, ein komplexer Prozess. Daher ist es nicht verwunderlich, dass es eine Reihe von Näherungen und Approximationen zur Beschreibung des Prozesses gibt [74], [75], [79]–[81].

Das erste Spin-Coating-Modell wurde von Emslie et al. [82] 1958 entwickelt. Dabei handelt es sich um ein eindimensionales Modell, das auf dem Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und viskoser Scherkraft beruht. Dabei wurden einige Annahmen gemacht wie: radialsymmetrischer Fluss, Vorliegen einer Newtonschen Flüssigkeit und vernachlässigbare Kanteneffekte. Der Vorteil des Modells liegt in seiner Einfachheit und der Möglichkeit, Trends in der Schichtdicke vorherzusagen. Der Effekt der Lösungsmittelverdampfung wurde im Modell allerdings nicht berücksichtigt.

Meyerhofer [83] entwickelte 1978 das Modell von Emslie weiter, indem er den Effekt der Lösungsmittelverdampfung mit einbezog. Das Konzept in seinem analytischen Modell ist, dass das Ausdünnen der Schicht auf zwei Mechanismen beruht, zum einen auf dem „convective radial outflow“ und zum anderen auf dem Verdampfen des Lösungsmittels. Anfangs wird die Schicht dünner, da überschüssige Lösung weggeschleudert wird. In diesem Stadium ist die Verdampfung des Lösungsmittels vernachlässigbar. Ist die Schicht erst einmal dünner, nimmt

die Menge weggeschleuderter Lösung stark ab und die Verdampfung des Lösungsmittels ist der Hauptfaktor bei der weiteren Abnahme der Schichtdicke.

Eine einfache Formel für die Abhängigkeit der Schichtdicke von den wichtigsten Parametern ist in der Gleichung 2.9 gezeigt [84].

$$h(z) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4p \cdot \omega^2 \cdot h_0^2 \cdot z}{3\eta}}} \quad (2.9)$$

Hier ist h_0 die Anfangsschichtdicke, η die Viskosität, z die Zeit, ω die Drehfrequenz und p die Dichte der Lösung. Wie man an der Formel einfach erkennen kann, ist die Schichtdicke stark abhängig von der Drehfrequenz. Daraus ergibt sich, dass es am einfachsten ist, durch Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit die Schichtdicke zu variieren. Man kann die Schichtdicke zwar auch durch Variation der Dichte oder Viskosität etc. ändern, dies ist aber deutlich aufwendiger als eine Variation von ω .

3 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden Probenherstellung und Charakterisierung erläutert. Zuerst werden hierzu die verschiedenen Prozessschritte bei der Schichtherstellung und die verwendeten experimentellen Parameter, wie Lösungsherstellung und Schichtabscheidung, beschrieben. Anschließend werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden zur elektrischen, strukturellen, elementaren und thermischen Charakterisierung und die dort verwendeten Parameter dargestellt.

3.1 Sol-Herstellung

3.1.1 Maßlösungen

Am Anfang der Arbeit wurden die verwendeten Mengen der Natrium- und Kalium-Präkursoren für jeden Ansatz separat abgewogen. Da die Mengen pro Ansatz relativ klein sind, ist der Wägefehler relativ hoch. Ein zusätzliches Problem stellen die hygroskopischen Eigenschaften der Präkursoren dar. Diese vergrößerten zusätzlich den Wägefehler. Um diese Fehlerquelle zu reduzieren, wurden Maßlösungen der Natrium- und Kalium-Präkursoren mit dem jeweiligen Lösungsmittel hergestellt. In Tabelle 3.1.1-1 sind die Mengen Natriumacetat (Alfa Aesar, 99 % Reinheit) und Kaliumacetat (Alfa Aesar, 99 % Reinheit) aufgeführt, die mit dem jeweiligen Lösungsmittel auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt wurden.

Tabelle 3.1.1-1: Menge der Natrium und Kalium Präkursoren der Maßlösungen für das jeweilige Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Masse Natriumacetat [g]	Masse Kaliumacetat [g]
1,3 Propandiol	5	5
Essigsäure	7	7

Die unterschiedlichen Mengen resultieren aus den unterschiedlichen Löslichkeiten der Präkursoren in den verschiedenen Lösungsmitteln. Mithilfe der Maßlösungen wurden die

nötigen Mengen der Präkursoren volumetrisch mit einer Pipette zugegeben. Dies gewährleistet eine schnelle Dosierung mit geringem Fehler.

3.1.2 Sol auf Basis von 1,3 Propandiol

Zur Abscheidung von Schichten wurde neben einem essigsäurebasierten Sol das hier beschriebene 1,3 Propandiol (Alfa Aesar, 99 % Reinheit) basierte Sol verwendet. Die Tabelle 3.1.2-1 gibt eine Übersicht der bei der Solherstellung verwendeten Substanzen und deren Mengen. Die Spalte Äquivalent (eq) gibt einen Überblick über die Stöchiometrie des Sols und bezieht sich immer auf Niob.

Tabelle 3.1.2-1: Solzusammensetzung auf 1,3 Propandiol Basis mit 20 % Alkalimetallüberschuss.

Substanz	eq	Masse [g]	Volumen [ml]
Niobethoxid	1,0	1,58	1,3
Maßlösung Kalium	0,6	0,27 (gelöst)	5,6
Maßlösung Natrium	0,6	0,23 (gelöst)	4,5
Acetylaceton	5	2,5	2,6

Zur Herstellung des Sols wurden als Erstes die in Tabelle 3.1.2-1 angegebenen Mengen an Natrium- und Kaliummaßlösungen mit einer Pipette in einen mit Argon gespülten Erlenmeyerkolben gegeben. Der Alkalimetallüberschuss verteilt sich dabei zu gleichen Teilen auf Natrium und Kalium. Der Erlenmeyerkolben befindet sich in einem Ölbad, das auf einem heizbaren Magnetprüher steht. Das Ölbad ist auf eine Temperatur von 90 °C vorgeheizt. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt. In einen zweiten mit Argon gespülten Kolben wird erst die in Tabelle 3.1.2-1 angegebene Menge Acetylaceton (Sigma Aldrich, 99 % Reinheit) und anschließend Niobethoxid (Alfa Aesar, 99,999 % Reinheit) gegeben. Diese Lösung wird eine Stunde auf einem Magnetprüher bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird die Niobethoxid/Acetylaceton-Lösung zur zweiten Lösung im Heizbad zugegeben. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Stopfen verschlossen und die resultierende Lösung für 20 Stunden bei 90 °C gerührt.

3.1.3 Sol auf Basis von Essigsäure

Auch zur Herstellung des essigsäurebasierten (Alfa Aesar, 99 % Reinheit) Sols werden als erstes die in Tabelle 3.1.3-1 angegebenen Mengen Natrium- und Kaliummaßlösungen mit einer Pipette in einen mit Argon gespülten Erlenmeyerkolben gegeben. Der Alkalimetallüberschuss verteilt sich zu gleichen Teilen auf Natrium und Kalium wie schon für das 1,3-Propandiol. Die Lösung wird bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer für zwei Stunden gerührt. In einen zweiten mit Argon gespülten Kolben wird erst die in Tabelle 3.1.3-1 angegebene Menge Acetylaceton (Sigma Aldrich, 99 % Reinheit) gegeben und anschließend das Niobethoxid (Alfa Aesar, 99,999 % Reinheit) zugefügt. Diese Lösung wird eine Stunde auf einem Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend werden beide Lösungen im Erlenmeyerkolben zusammengegeben und für 20 Stunden bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben gerührt.

Tabelle 3.1.3-1: Solzusammensetzung auf Essigsäurebasis mit 20 % Alkalimetallüberschuss.

Substanz	eq	Masse [g]	Volumen [ml]
Niobethoxid	1,0	1,58	1,3
Maßlösung Kalium	0,6	0,27 (gelöst)	3,9
Maßlösung Natrium	0,6	0,226 (gelöst)	3,2
Acetylaceton	5	2,5	2,6

3.1.4 Pulverherstellung

Das Pulver, das für die Herstellung der KNN-Komposit-Schichten benötigt wurde, wurde basierend auf der Anleitung von Chowdhury et al. [85] hergestellt. Bei diesem Herstellungsprozess handelt es sich um eine lösungsbasierte Pulverherstellung auf Basis der Pechini-Methode. Das Pulver wurde selbst im Labor hergestellt, da kein KNN-Pulver kommerziell erhältlich war. Die zur Lösungsherstellung verwendeten Substanzen und deren Mengen sind in Tabelle 3.1.4-1 angegeben.

Tabelle 3.1.4-1: Zusammensetzung der Lösung zur Pulverherstellung ohne Alkalimetallüberschuss.

Substanz	Masse [g]	Volumen [ml]
Zitronensäure	64,14	---
Ammonium-Niobat-Oxalat-Hydrat	10,09	---
Kaliumnitrat	1,69	---
Natriumnitrat	1,42	---
Ammoniak Lösung 32 %-ig	---	bis pH 4
Ethylenglycol	27,75	25

Zur Herstellung der Lösung wurde die Zitronensäure (Carl Roth, 99,5 % Reinheit) in einem Becherglas in 120 ml deionisiertem Wasser gelöst. In einem weiteren Becherglas wurde das Ammonium-Niobat-Oxalat-Hydrat (Sigma Aldrich, 99,99 % Reinheit) in 90 ml deionisiertes Wasser gegeben. In einem dritten Becherglas wurden in 15 ml deionisiertem Wasser die in Tabelle 3.1.4-1 angegebene Mengen Kaliumnitrat (Alfa Aesar, 99 % Reinheit) und Natriumnitrat (Alfa Aesar, 99 % Reinheit) gelöst. Anschließend wurden alle drei Lösungen im Becherglas mit der gelösten Zitronensäure zusammengegeben. Der pH-Wert der Lösung wurde dann durch Zugabe von 32 %-iger Ammoniaklösung (Carl Roth, reinst) auf pH 4 erhöht. Abschließend wurde mit einer Pipette noch die in Tabelle 3.1.4-1 angegebene Menge Ethylenglycol (Alfa Aesar, 99 % Reinheit) zugegeben. Die Lösung wurde im Ölbad auf 70 °C erhitzt und dort für 18 Stunden gerührt. Während dieser Zeit verdampfte ein Großteil des Wassers und es bildeten sich ca. 100 ml eines weißen Gels. Dieses Gel wurde gleichmäßig auf vier 600 ml Bechergläser verteilt und in einen Ofen (Nabertherm, LT9/12) gestellt. Der Ofen wurde in zwei Stunden von Raumtemperatur auf 200 °C aufgeheizt und dort für 30 min gehalten. Anschließend wurde in 45 Minuten auf 230 °C geheizt und die Temperatur dann für weitere 30 min gehalten. Durch die Temperaturbehandlung bildete sich aus dem weißen Gel ein schwarzer voluminöser Schaum, der die kompletten Bechergläser ausfüllte. Dieses schaumartige Produkt wurde aus den Bechergläsern entnommen und mit einem Mörser zu einem feinen Pulver gemahlen. Dieses Pulver wurde in kleine Keramiktiegel gefüllt und im

Ofen (Nabertherm, LT9/12) in sechs Stunden mit gleichmäßiger Aufheizrate auf 700 °C aufgeheizt und für zwei Stunden auf 700 °C gehalten. Dabei bildete sich unter Volumenabnahme das fertige weiße KNN-Pulver. Abschließend wurde das Pulver noch 48 Stunden mittels eines Rollenmischers gemahlen. Dazu wurde das Pulver mit Ethanol (Carl Roth, 99,5 % Reinheit) und ZrO₂ Mahlkugeln (Mühlmeier GmbH) in eine Kunststoffflasche gefüllt und auf den Rollenmischer (Labortechnik Fröbel, RM5-80V) gegeben. Um das gemahlene Pulver vom Ethanol zu trennen, wurde dieses bei 110 °C im Ofen verdampft. Abbildung 3.1.4-1 fasst den Herstellungsprozess des Pulvers in einem Flussdiagramm zusammen.

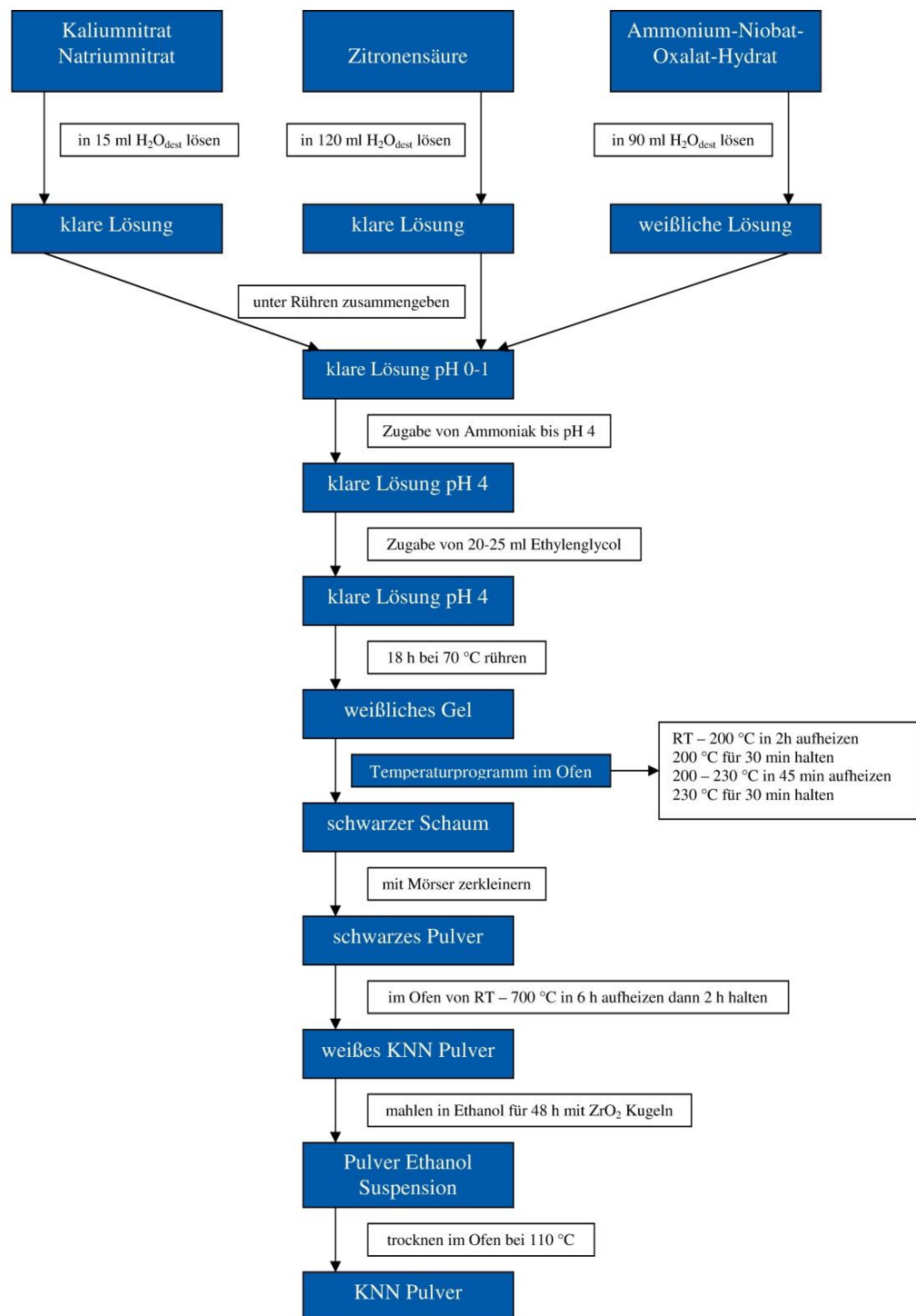


Abbildung 3.1.4-1: Flussdiagramm der Pulverherstellung.

3.1.5 Kompositsol Herstellung

Zur Herstellung von KNN-Komposit-Dickschichten wurden aus dem zuvor beschriebenen 1,3-Propandiolbasiertem Sol und dem Pulver Suspensionen hergestellt. Dazu wurden das Sol und das Pulver in einem Verhältnis von 0,5 g Pulver auf 1 ml des Sols zusammengegeben. Um den Pulververbrauch zu reduzieren, wurden im Regelfall 4 ml Sol verwendet. Für die Suspensionsherstellung wurden erst 4 ml Sol mit einer Pipette in einen Erlenmeyerkolben gegeben, der sich auf einem Magnetrührer befand. Anschließend wurde die benötigte Menge Pulver unter Rühren zugegeben. Der Erlenmeyerkolben wurde mit einem Stopfen verschlossen und die Suspension für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Substrat

Als Substrate für die Schichtabscheidung wie auch für die Kompositschichtabscheidung wurden platinbeschichtete Siliziumwafer verwendet (Siegert Consulting oder Si-Mat, Pt 150 nm/Ti 20 nm/SiO₂ 300 nm/Si 675 μ m). Die Platinschicht diente als untere Elektrode bei der elektrischen Charakterisierung. Die Titanschicht diente als Haftvermittler zum Siliziumdioxid. Dieses fungierte als Diffusionsbarriere für das Silizium. Die Wafer hatten einen Durchmesser von ca. 15 cm und wurden mittels eines Diamantritzers angeritzt und in ca. 2×2 cm² große Stücke gebrochen.

3.2.2 Beschichtung

Vor dem Beschichtungsprozess wurden die Substrate gereinigt. Dazu wurden sie mit Isopropanol (Carl Roth, 99,8 % Reinheit) und einem fusselfreien Tuch (Kimberly Clark, Kimtech Science) abgerieben. Anschließend wurden sie zum Trocknen auf eine auf 380 °C geheizte Heizplatte gelegt (IKA C-Mag HS 7). Vor der Beschichtung wurden die Waferstücke von der Heizplatte genommen und kurz abgekühlt. Anschließend wurde ein etwa 0,5 cm breiter Streifen mit Tesafilm abgeklebt. Dies diente dazu nach der Beschichtung einen unbeschichteten Bereich zu haben, um einerseits die Schichtdicke an dieser Stufe messen und andererseits die untere Elektrode kontaktieren zu können. Nach diesen Vorbereitungsmaßnahmen erfolgte die eigentliche Beschichtung. Dazu wurde die Probe im Spincoater (Laurell, WS400B-6NPP/LITE) (Abb. 2.5.1-1) platziert und mit einer Pumpe angesaugt, damit sie sich während der Rotationsbeschichtung nicht verschob. Das Substrat wurde in Rotation versetzt und 200 μ l des Sols wurden mit einer elektronischen Pipette (Brand, Transferpette electronic) appliziert. Die Parameter des Spincoatings waren eine Spinzeit von 35 s und eine Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U/min. Nach Ablauf der 35 s stoppte der Spincoater und die Probe konnte nach Aufheben des Vakuums entnommen werden. Nach dem Abziehen des Tesafilmstückes schloss sich die Temperaturbehandlung an.

3.2.3 Temperaturbehandlung

Die Temperaturbehandlung wurde im Regelfall in zwei Schritten durchgeführt. Als erstes wurde die Probe zum Pyrolysieren für 1 min auf eine auf 380 °C vorgeheizte Heizplatte (IKA C-Mag HS 7) gelegt. Anschließend wurde die Probe von der Heizplatte genommen und direkt zum Kalzinieren in den auf 600 °C vorgeheizten Ofen (Nabertherm L3/11) gegeben. Dort blieb die Probe für 2 min. Im Regelfall wurden der Beschichtungsschritt und die Temperaturbehandlung vier Mal wiederholt und somit vier Lagen abgeschieden. Dies diente dazu eine höhere Gesamtschichtdicke zu erreichen.

3.2.4 Aufbringen der Elektroden

Zum Abschluss des Herstellungsprozesses wurden die Goldelektroden für die elektrische Charakterisierung auf der Schicht aufgebracht. Als untere Elektrode diente, wie zuvor beschrieben, die Platinschicht des Wafers. Die Goldelektroden wurden mithilfe des Sputtercoaters Q300TD der Firma Quorum aufgebracht. Um Elektroden bekannter Fläche zu erhalten, wurde eine Metallschablone mit Löchern von 0,8 mm Durchmesser und einem 3 mm Raster verwendet. Die Elektroden wurden bei einem Druck von 1 Pa und einem Sputterstrom von 30 mA für 250 s abgeschieden.

Der Herstellungsprozess der Proben ist in Abbildung 3.2.4-1 in einem Flussdiagramm zusammengefasst.

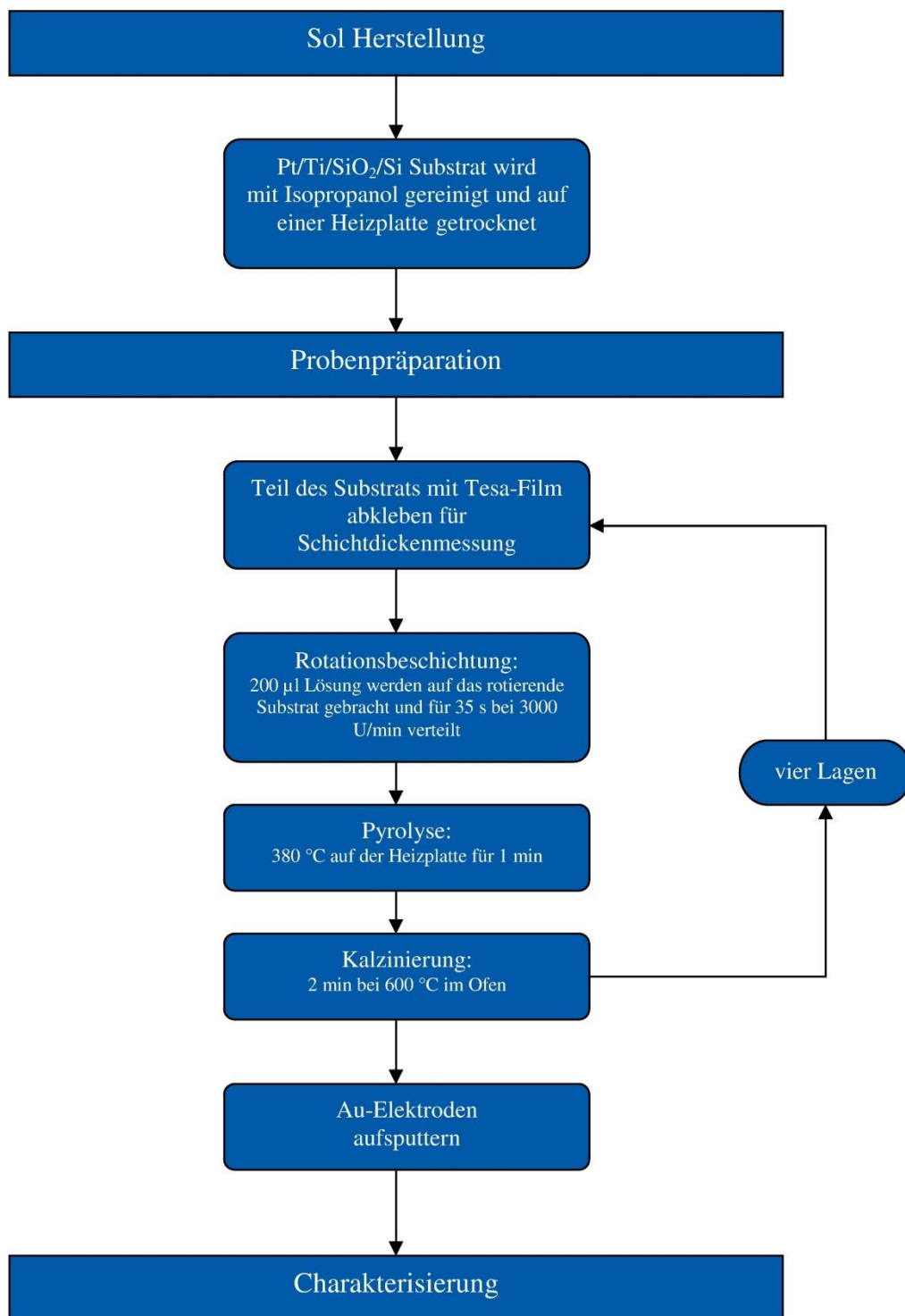


Abbildung 3.2.4-1: Flussdiagramm zur Probenherstellung.

3.3 Charakterisierung

3.3.1 Schichtdickenmessung

Mithilfe eines Profilometers (Dektak 8000 oder Dektak XT Advanced System) wurde das Höhenprofil der Schichten und Kompositschichten aufgenommen. Dazu wurde der Prüfkopf auf den durch den Tesafilm unbeschichteten Bereich abgesenkt und von dort aus 9 mm über die Probe gefahren. Anhand der sich dabei abbildenden Stufe konnte die Schichtdicke bestimmt werden. Dieser Prozess wurde pro Probe dreimal wiederholt und der arithmetische Mittelwert der Messungen als Schichtdicke verwendet. Diese Schichtdicke wurde dazu verwendet, die Spannungen bei der elektrischen Charakterisierung in Feldstärken umzurechnen, um eine Vergleichbarkeit der Proben zu ermöglichen.

3.3.2 Elektrische Charakterisierung

3.3.2.1 Leckstrommessung

Eigentlich sind Ferroelektrika und damit auch KNN, wie in Kapitel 2 beschrieben, Isolatoren. Es sollte also beim Anlegen eines elektrischen Feldes kein Strom fließen. Dieser Idealzustand wird in der Realität aber nicht erreicht. Stattdessen fließt, insbesondere bei Schichten, immer ein gewisser Strom, der Leckstrom. Der Leckstrom ist damit ein wichtiger Indikator für die Qualität der Schichten. Als Messmethode für den Leckstrom wurde die 2-Draht-Widerstandsmessung verwendet [86]. Da der Widerstand des Ferroelektrikums deutlich größer ist als der Widerstand der Leitungen und Kontakte, kann der Widerstand letzterer vernachlässigt werden und auf eine 4-Punkt-Messung verzichtet werden. Das zugehörige Schaltbild der 2-Draht-Widerstandsmessung zeigt Abbildung 3.3.2-1. Zur Messung wurde eine Probe auf dem Messstand (Abbildung 3.3.2-2) platziert und auf der Platinschicht des Substrats und einer der aufgesputterten Goldelektroden kontaktiert. Als Messgerät war ein Keithley Sourcemeter 2612 an den Messstand angeschlossen, das mit der Software Labtracer gesteuert wurde. Die Messungen begannen stets bei einer Spannung von 0,1 V. Die Spannung wurde in gleichmäßigen Schritten erhöht, bis sie einem elektrischen Feld von 200 kV/cm entsprach. Bevor die Stromstärke an jedem Messpunkt aufgenommen wurde, gab es eine Wartezeit von 500 ms. Für die Auswertung wurde die angelegte Spannung mithilfe der

Schichtdicke in eine elektrische Feldstärke, sowie die Stromstärke mithilfe der Goldelektrodengröße in eine Stromdichte umgerechnet, wodurch die Messwerte unabhängig von der Schichtdicke und Elektrodengröße der Probe sind.

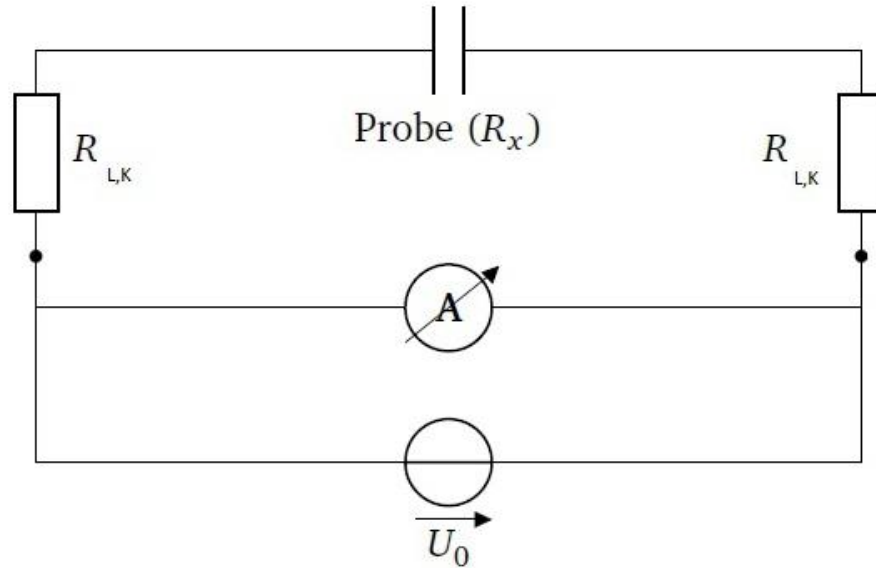


Abbildung 3.3.2-1: Schaltbild der 2-Draht-Widerstandsmessung.

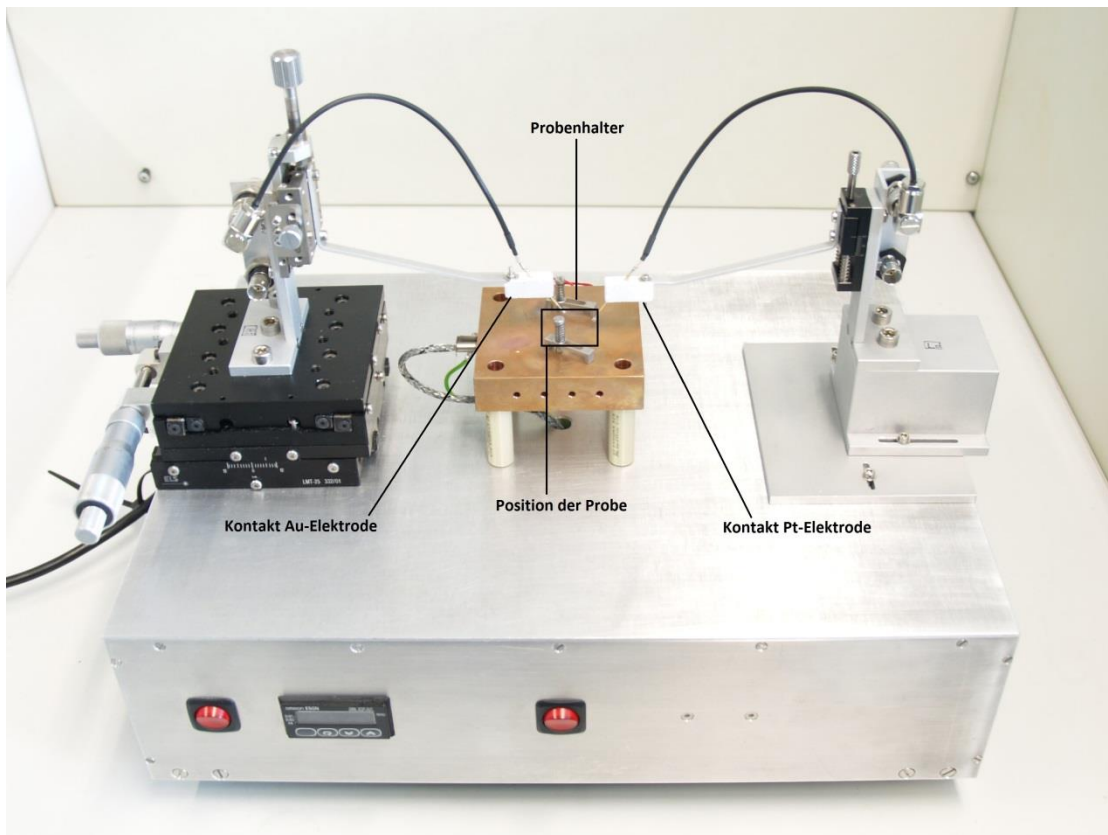


Abbildung 3.3.2-2: Messstand zur Probenkontaktierung für die elektrische Charakterisierung.

3.3.2.2 Hysteresemessung

Zur Charakterisierung der ferroelektrischen Eigenschaften, wie der remanenten Polarisation P_r und der Koerzitivfeldstärke E_c , wurden Hysteresekurven aufgenommen. Zur Messung der ferroelektrischen Hysteresese wurde die in Abbildung 3.3.2-3 dargestellte Sawyer-Tower-Schaltung verwendet [87], bei der zwei Plattenkondensatoren in Reihe geschaltet sind [88]. Auf beiden befindet sich somit die gleiche Ladung Q . Ein Kondensator ist hierbei die Probe, der andere ein Messkondensator C mit bekannter Kapazität. Mit der am Kanal 1 (CH 1) des Oszilloskops (LeCroy Wave Ace 202) aufgenommenen Spannung, die vom Funktionsgenerator (Votcraft FG-506) an die Schicht angelegt wird, kann mithilfe der Schichtdicke das angelegte elektrische Feld berechnet werden. Mit der am Kanal 2 (CH 2) aufgenommenen Spannung vom Messkondensator C_0 mit bekannter Kapazität kann die Ladung auf beiden Kondensatoren berechnet werden. Mit dieser Ladung und der Fläche der Goldelektrode kann die Polarisation der Schicht bestimmt werden. Für die Messung wird die Probe auf dem Messstand (Abbildung

3.3.2-2) platziert und, wie in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben, kontaktiert. Vom Funktionsgenerator wird eine Dreiecksspannung mit einer Frequenz von 1 kHz ausgegeben. Die Hysteresekurve wird auf dem Oszilloskop angezeigt und für eine spätere Auswertung gespeichert.

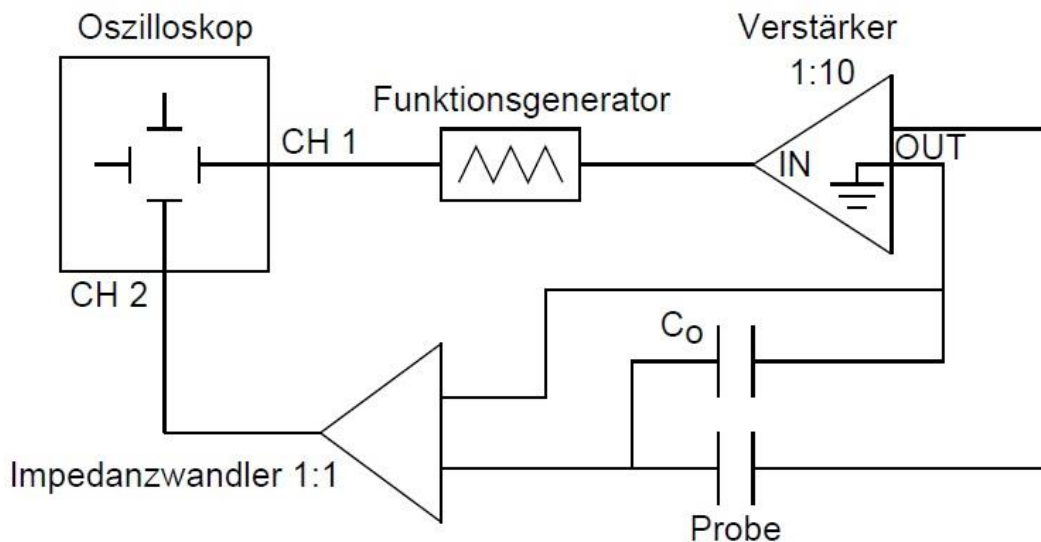


Abbildung 3.3.2-3: Schaltplan der Sawyer-Tower Schaltung für die Hysteresemessung.

3.3.3 Morphologie und Mikrostruktur

Zur Charakterisierung der Oberfläche der KNN-Schichten und Kompositschichten wurden Aufnahmen mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) gemacht. Dazu wurde das Gerät Phillips XL 30 FEG verwendet. Bevor die Proben im HREM untersucht wurden, wurden kleine Stücke abgetrennt und für 70 s bei 30 mA mit Gold besputtert (Sputtercoater Q300TD der Firma Quorum). Die so präparierten Proben wurden mit Leitkohlenstoffkleber auf Aluminiumprobenhalter aufgeklebt.

Mithilfe der HREM-Aufnahmen konnte die Oberfläche der Proben auf Risse und Poren untersucht werden. Wenn Körner zu erkennen waren, konnte auch die Größe der Körner ermittelt werden. Die Möglichkeit, die beim Elektronenbeschuss der Probe auftretende charakteristische Röntgenstrahlung für eine Analyse der Zusammensetzung der Probe zu verwenden, wurde auch eingesetzt. Die Ergebnisse wurden aber, vor allem wegen des hohen Fehlers für Natrium, nicht weiter verwendet.

3.3.4 Strukturuntersuchung

Zur strukturellen Charakterisierung der KNN-Schichten, Kompositschichten und Pulver wurden Röntgenbeugungsmessungen (XRD) durchgeführt. Die Kristallstrukturuntersuchungen sollten in erster Linie zeigen, ob die Proben phasenrein waren oder ob es zur Bildung unerwünschter Fremdphasen gekommen war. Des Weiteren können aus den XRD-Messungen Parameter wie die Gitterkonstante und die Kristallitgröße ermittelt werden. Die XRD-Messungen der KNN-Schichten und Kompositschichten wurden am Diffraktometer Seifert 3003 PTS unter streifendem Einfall durchgeführt. Es wurde bei einem Strahlungseinfallwinkel von $\omega = 5^\circ$ im Winkelbereich von $2\Theta = 15^\circ - 80^\circ$ gemessen. Die Messschrittweite lag bei $0,04^\circ$ mit einer Messdauer von 4 s pro Schritt. Für die Messungen wurde $\text{Cu K}\alpha$ Röntgenstrahlung verwendet. Die XRD-Messungen am KNN-Pulver wurden am Diffraktometer Bruker D8 Advanced durchgeführt. Die Proben wurden auf einen amorphen Probenhalter gegeben und in Reflexionsgeometrie (Bragg-Brentano) gemessen. Gemessen wurde 2Θ von 5° bis 100° mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ bei einer Messdauer von 4 s pro Schritt. Für diese Messungen wurde ebenfalls $\text{Cu K}\alpha$ Röntgenstrahlung verwendet.

3.3.5 Elementverteilung

Um die Elementverteilung in den KNN-Schichten zu untersuchen, wurden Tiefenprofile und laterale Elementverteilungsprofile mittels der Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) aufgenommen. Die SIMS eignet sich für diese Zwecke besonders gut, da es sich um eine oberflächensensitive Methode handelt. Es ist aber auch eine Analyse tieferer Bereiche durch Materialabtrag mittels Sputtern mit einer sehr guten Tiefenauflösung möglich. Ein weiterer Vorteil der SIMS ist ihre hohe Empfindlichkeit und die Tatsache, dass mit ihr alle Elemente nachgewiesen werden können. Für die Messung wird die Probe mit Primärionen beschossen. Diese schlagen Sekundärionen aus der Probenoberfläche, die in einem Massenspektrometer analysiert werden. Für die Messungen wurde eine Cameca IMS 5 f SIMS mit O_2^+ Primärionen mit einer Energie von 8 keV verwendet und positive Sekundärionen wurden detektiert. Auch am KNN-Pulver wurden SIMS Messungen vorgenommen. Bei diesen Messungen stand die Frage, ob sich noch nicht umgewandeltes organische Material bzw. Kohlenstoff im Pulver befindet, im Vordergrund.

3.3.6 Thermoanalyse

Um die Prozesse, die während der Temperaturbehandlung bei der Transformation vom Sol zur KNN-Schicht ablaufen, besser verstehen und Daten für das Aufstellen von Temperaturprogrammen erhalten zu können, wurden Thermoanalysen an den Solen durchgeführt. Es wurden Thermogravimetrie-Differentielle-Scanning-Calorimetrie (TG-DSC) Messungen am Gerät Netzsch STA 449C Jupiter vorgenommen. Die Messungen wurden in synthetischer Luft mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} von Raumtemperatur bis ca. 900 °C in einem Al_2O_3 -Tiegel durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die in den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt und diskutiert. Der Abschnitt ist in zwei Teile aufgeteilt. Der erste Abschnitt befasst sich mit den Versuchsreihen zur Schichtherstellung, der zweite Abschnitt mit den Versuchsreihen zur Kompositschichtherstellung.

Zuerst wurden bei der Schichtherstellung die Auswirkungen von verschiedenen Alkalimetallüberschüssen analysiert. Der Alkalimetallüberschuss ist nötig, um die während der Temperaturbehandlung abdampfenden Alkalimetalle auszugleichen, und so die korrekte Stöchiometrie der Verbindung zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurden Proben mit verschiedenen Alkalimetallüberschüssen hergestellt und aus den Ergebnissen der Charakterisierung der optimale Alkalimetallüberschuss ermittelt.

Da es in der Literatur (siehe 2.3.2) Hinweise auf eine unterschiedliche Flüchtigkeit von Natrium und Kalium während der Temperaturbehandlung gab, wurden in einer weiteren Versuchsreihe Schichten mit unterschiedlichem Natrium-zu-Kalium-Verhältnis hergestellt. Dabei sollte festgestellt werden, ob bei den verwendeten Solen ebenfalls unterschiedliche Flüchtigkeiten von Natrium und Kalium vorliegen und sich durch die Variation des Verhältnisses eine Verbesserung der Eigenschaften erzielen lässt.

Im Anschluss an die Versuche zum Alkalimetallüberschuss wurde die Polyvinylpyrrolidon (PVP) Zugabe getestet. Es sollte untersucht werden, ob sich das Netzwerk, das von PVP ausgebildet wird, positiv auf die Schichteigenschaften auswirkt. Hierbei wurde untersucht, ob die Einbindung der Alkalimetalle im Sol durch dieses Netzwerk unterstützt wird. Außerdem sollten durch die PVP Zugabe höhere Einzellagenschichtdicken erreicht werden können.

Bei den Versuchen zur Temperaturbehandlung wurden verschiedene Kalzinierungstemperaturen und der Einfluss eines nachfolgenden Anlassschrittes untersucht. Es sollte getestet werden, ob sich durch eine verbesserte Kristallinität oder Änderungen in der elektronischen Struktur durch die veränderte Temperaturbehandlung der Schicht bessere Ergebnisse erreichen lassen.

Als Dotierelemente wurden Mangan und Lithium untersucht. Mangan kann eine Reihe verschiedener Oxidationsstufen einnehmen. Dadurch ist es in der Lage Ladungen oder Defekte zu kompensieren, die beispielsweise durch das Abdampfen der Alkalimetalle entstehen, und somit die elektrischen Eigenschaften der Schichten zu verbessern. Lithium soll hingegen das Abdampfen von Natrium und Kalium reduzieren und zusätzlich das Kornwachstum fördern.

Zur Untersuchung des Einflusses der Dotierelemente wurden jeweils Proben mit verschiedenen Dotierelementgehalten hergestellt und charakterisiert.

Zum Einfluss des Substrates wurde die Eindiffusion aus der Adhäsionsschicht des Platin behandelt. Es ist von PZT-Schichten bekannt, dass Titan aus der Adhäsionsschicht der Pt/Ti/SiO₂/Si-Wafer in die ferroelektrische Schicht diffundiert. Bei PZT ist dies vernachlässigbar, da die Schicht bereits Titan enthält. Im Falle von KNN wirkt das eindiffundierende Titan hingegen wie eine Dotierung und erhöht die Leitfähigkeit. Für die Untersuchungen wurden KNN-Schichten auf Wafern mit Titan und Chrom Adhäsionsschicht mit und ohne Anlssschritt hergestellt und verglichen.

Bei den KNN-Kompositschichten wurden verschiedene Pulvergehalte verglichen um einen Kompromiss aus Schichtdicke und Verarbeitbarkeit der Dispersion zu finden. Darauffolgend wurden unterschiedliche Dispergierungsmittel untersucht, die die Verbindung zwischen Sol und Pulver und die Verarbeitbarkeit verbessern sollen. Da sich zeigte, dass die Kompositschichten viele nicht mit KNN-Sol gefüllte Hohlräume aufwiesen, wurden verschiedenen Solinfiltrationen getestet um diese Hohlräume zu schließen und damit eine dichte Schichtstruktur zu erzeugen.

4.1 Schichten

4.1.1 Auswahl der Sole

Fast alle in Kapitel 2.3 beschriebenen KNN-Schichten basieren auf Solen, für die Methoxyethanol als Lösungsmittel verwendet wurde. Für dieses Lösungsmittel sind somit schon eine Reihe von Parametern untersucht worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden im ersten Schritt verschiedene Solvarianten getestet um neue Sole für die KNN-Schichtherstellung zu entwickeln. Dabei wurden sowohl unterschiedliche Lösungsmittel als auch verschiedene Vernetzungsvarianten untersucht. Zuerst wurden Lösungen vom Pechini-Typ untersucht. Bei diesem Soltyp werden Dicarbonsäuren und Ethylenglycol zur Komplexierung und Vernetzung verwendet. Als Präkursoren wurden dabei Niobchlorid und Natrium- und Kaliumacetat verwendet. Niobchlorid ist im Vergleich zum sonst beim Sol-Gel verwendeten Niobethoxid deutlich preisgünstiger und weniger feuchteempfindlich. Als Dicarbonsäuren wurden Zitronensäure und Oxalsäure verwendet. Mit den Solen vom Pechini-

Typ ließen sich allerdings keine verwendbaren Schichten herstellen. Die Schichten zeigten Poren und/oder Risse, die wohl auf den hohen Anteil an organischen Komponenten in den Solen zurückzuführen sind. Bei der Temperaturbehandlung verdampft oder verbrennt der Anteil organischer Komponenten und führt zu einem großen Gasvolumen, was zur Porenbildung führt, und zum anderen zu einer starken Schrumpfung, was zu Spannungen und infolgedessen zur Rissbildung führt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Pechini-Typ-Sole nicht weiter untersucht.

Im nächsten Schritt wurden Sole getestet, für die Diole als Lösungsmittel verwendet wurden. Bei Diolen handelt es sich um Alkohole mit zwei Hydroxygruppen pro Molekül. Als Präkursoren wurden Niobethoxid und Natrium- und Kaliumacetat eingesetzt. Bei diolbasierten Solen beruht die Vernetzung nicht auf Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Das Diol fungiert hierbei als verbrückender Ligand, wobei die Metallzentren durch die beiden Hydroxygruppen zu einem Netzwerk verknüpft werden. Da hierbei keine Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ablaufen, sollten diese Sole eine reduzierte Empfindlichkeit gegen Feuchte und Alterung zeigen. Als Diole wurden 1,3-Propandiol und Ethylenglycol untersucht. Mit beiden Lösungsmitteln ließen sich porenfreie Schichten mit relativ geringen Leckströmen herstellen. Aufgrund der etwas besseren Ergebnisse wurde 1,3-Propandiol für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Da sich Diole als Lösungsmittel für die Schichtherstellung eigneten, wurde der Gedanke des Vernetzungsmechanismus über Verbrückung weiter verfolgt und ein Triol (Glycerin) als Lösungsmittel untersucht. Durch die drei Hydroxygruppen sollte sich eine noch bessere Vernetzung der Präkursoren erzielen lassen. Es zeigte sich, dass die Vernetzung bei Triolen tatsächlich ausgeprägter war. Leider vernetzten die Lösungen so stark, dass ein Gel entstand, das nicht für eine Beschichtung zu verwenden war. Daher wurden Triole als Lösungsmittel nicht weiter verfolgt.

Abschließend wurde Essigsäure als Lösungsmittel verwendet. Als Präkursoren kamen wieder Niobethoxid und Natrium- und Kaliumacetat zum Einsatz. Mit den essigsäurebasierten Solen ließen sich sehr homogene Schichten abscheiden. Wie auch bei den Diolen vernetzen die Sole auf Essigsäurebasis nicht über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Das Alkoxid reagiert mit den Carboxylatgruppen und formt Oligomere, wobei es zu Chelatreaktionen kommt und die Carboxylatgruppen die Metallzentren als verbrückende Liganden vernetzen.

Aufgrund der Tatsache, dass die vielversprechendsten Ergebnisse mit Solen erzielt wurden, für die Essigsäure und 1,3-Propandiol als Lösungsmittel verwendet wurden, wurden diese für



die weiteren Untersuchungen eingeführt. Im ersten Stadium der Arbeit konnten zwei neue Soltypen entwickelt werden die im weiteren Verlauf der Arbeit optimiert wurden.

4.1.2 Natrium- und Kalium-Überschuss

Das Abdampfen von Natrium und Kalium während der Temperaturbehandlung wird meist als Ursache für die häufig unbefriedigenden elektrischen Eigenschaften von KNN-Schichten angeführt [89]. Der Verlust von Natrium und Kalium führt zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Dies geschieht, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, und führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit. Zur Kompensation des während der Temperaturbehandlung abdampfenden Natriums und Kaliums wird üblicherweise ein Überschuss an Natrium und Kalium zugegeben [33], [90]. Dieser Überschuss soll den Verlust während der Temperaturbehandlung ausgleichen und somit eine Erhöhung der Leitfähigkeit verhindern.

Nach der Entwicklung der neuen Sole wurden als erste Versuchsreihe verschiedene Natrium- und Kalium-Überschüsse für die Sole auf 1,3 Propandiol- und Essigsäurebasis untersucht, um den optimalen Überschussgehalt zu ermitteln. Dazu wurden jeweils Schichten mit 10 %, 20 %, 30 % und 40 % Alkalimetallüberschuss hergestellt und charakterisiert. Teile dieses Kapitels wurden schon in [91] veröffentlicht.

Um Daten für die Aufstellung eines Temperaturprogrammes für die Schichtherstellung zu erhalten und um die Prozesse, die während der Temperaturbehandlung ablaufen, besser zu verstehen, wurden als erstes Thermoanalysen (TG-DSC Messungen) der Sole durchgeführt. Die Ergebnisse der TG-DSC Messung für das 1,3 Propandiol-Sol sind in Abbildung 4.1.2-1 dargestellt. Bei etwa 80 °C sind eine kleine Schulter in der TG Kurve und ein kleiner endothermer Peak in der DSC Kurve zu erkennen. Die Ursache für diesen Effekt ist wahrscheinlich das Verdampfen vom im Sol enthaltenen Wasser [30]. Bis zur Temperatur von 240 °C ist ein rapider Masseverlust von etwa 80 % zu erkennen, kombiniert mit einem endothermen Peak. Dies ist auf das Verdampfen des Stabilisators Acetylaceton und des Lösungsmittels 1,3-Propandiol zurückzuführen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur zeigen sich bei 320 °C und 520 °C zwei exotherme Peaks. Der Peak bei 320 °C wird wahrscheinlich durch die Zersetzung des Alkoxids und der Acetate verursacht [30]. Dieser Peak ist verknüpft mit einem Masseverlust von etwa 8 % in der TG Kurve. Der breite exotherme Peak zwischen 450 °C und 600 °C wird durch die Verbrennung von Restkohlenstoff und die folgende Kristallisation des KNN hervorgerufen [30]. Die Messung ergab zwei charakteristische Temperaturen (die Endwerte der DSC Peaks) von 360 °C und 600 °C.

Die Ergebnisse der TG-DSC Messung für das Essigsäure-Sol sind in Abbildung 4.1.2-2 dargestellt. Die Ergebnisse sind denen für das 1,3-Propandiol-Sol recht ähnlich. Bis zur Temperatur von 170 °C ist ein rapider Masseverlust von etwa 80 % festzustellen. Dieser geht einher mit einem endothermen Peak in der DSC Kurve. Dies ist auf das Verdampfen des Stabilisators Acetylaceton und des Lösungsmittels Essigsäure zurückzuführen. Die niedrigere Temperatur im Vergleich zum 1,3-Propandiol-Sol ist auf den niedrigeren Siedepunkt der Essigsäure zurückzuführen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur zeigen sich bei 350 °C und 450 °C bis 600 °C zwei exotherme Peaks. Der Peak bei 350 °C wurde wahrscheinlich durch die Zersetzung des Alkoxids und der Acetate hervorgerufen [30]. Der Massenverlust ist hier mit 3 % aber geringer als beim 1,3-Propandiol-Sol. Der zweite exotherme Peak bei 450 °C bis 600 °C wurde durch die Verbrennung von Restkohlenstoff und die folgende Kristallisation des KNN hervorgerufen [30]. Als charakteristische Temperaturen wurden, wie beim 1,3-Propandiol-Sol, 360 °C und 600 °C ausgewählt.

Mit Hilfe dieser Temperaturwerte wurde ein Temperaturprogramm aufgestellt, bei dem die Schicht erst bei 360 °C für 1 min auf der Heizplatte pyrolysiert und dann bei 600 °C für 2 min im vorgeheizten Ofen kalziniert wurde. Beide Schritte wurden in Umgebungsluft durchgeführt.

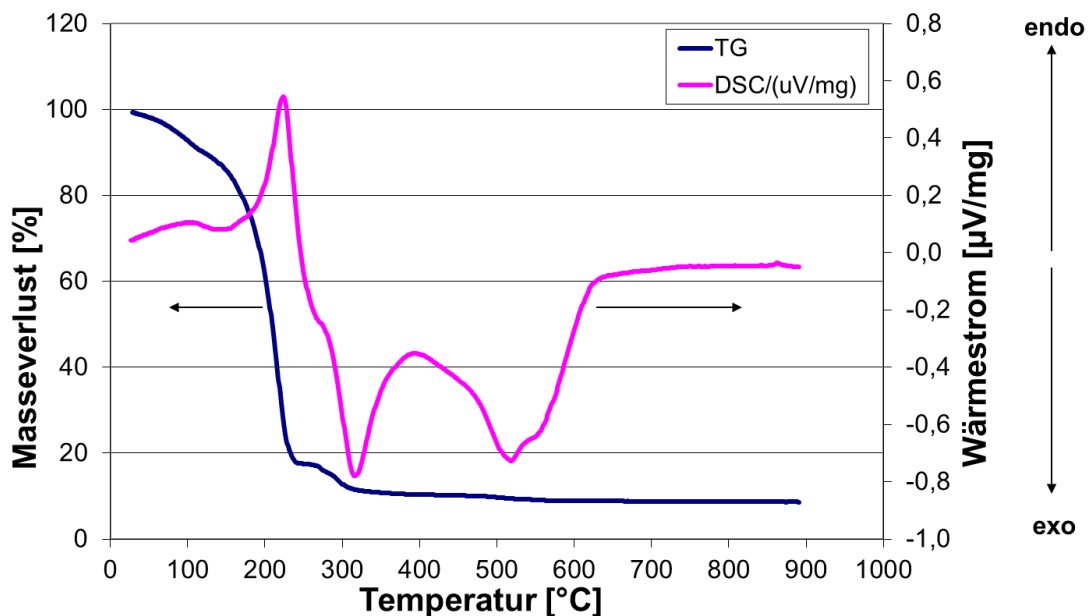


Abbildung 4.1.2-1: TG-DSC Messung des 1,3-Propandiol KNN-Sols.

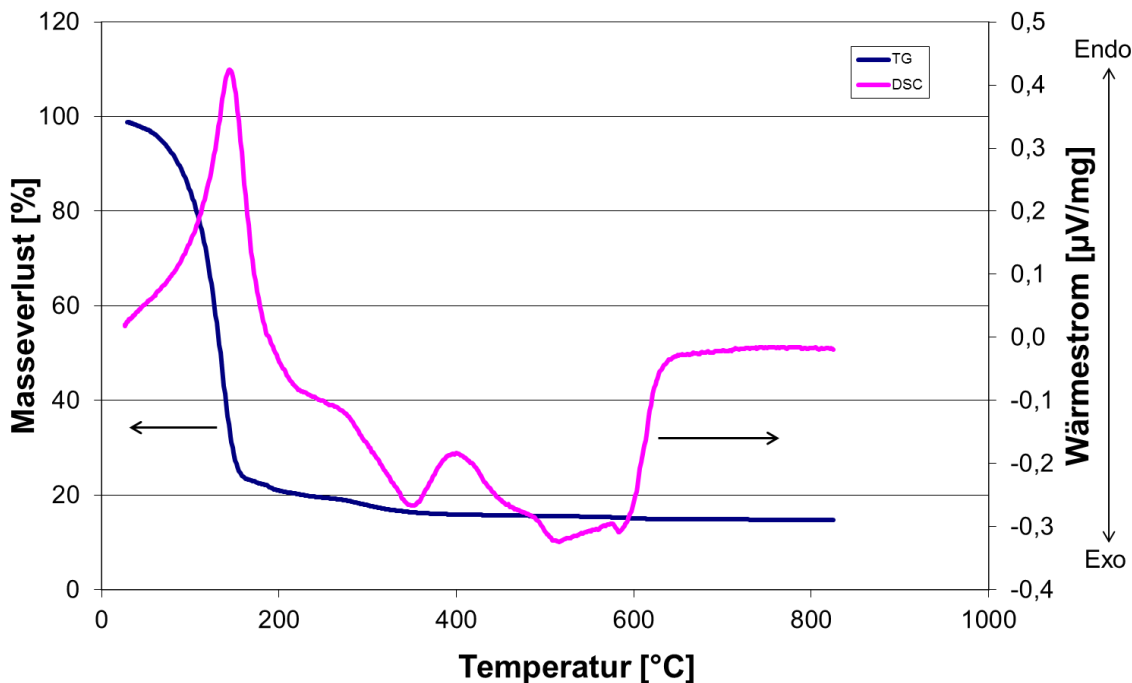


Abbildung 4.1.2-2: TG-DSC Messung des Essigsäure KNN-Sols.

Mit diesem Temperaturprogramm wurden die KNN-Schichten mit den unterschiedlichen Alkalimetallüberschüssen der zwei Sole hergestellt. Um KNN-Schichten mit der gewünschten Stöchiometrie zu erzeugen, ist ein Alkalimetallüberschuss im KNN-Sol nötig. Dieser Überschuss beeinflusst jedoch nicht nur die elementare Zusammensetzung, er kann sich auch auf die laterale Homogenität des Materials auswirken. Die mikroskopische Homogenität des Materials wurde mit lateralen SIMS-Messungen untersucht. Die Ergebnisse der SIMS-Messungen für die laterale Elementverteilung der 1,3-Propandiol Schichten sind in Abbildung 4.1.2-3 zusammengestellt. Im Teil a der Abbildung ist die Elementverteilung für die Probe mit 10 % Alkalimetallüberschuss dargestellt. Es zeigen sich deutliche Inhomogenitäten in der Verteilung der Elemente. Im Teil b der Abbildung ist die Elementverteilung für die Probe mit 20 % Überschuss gezeigt. Im Gegensatz zur Probe mit 10 % Überschuss zeigt sich hier eine lateral deutlich homogenere Elementverteilung. Bei den Proben mit mehr als 20 % Überschuss ergibt sich ebenfalls eine homogenere Verteilung der Elemente, wie im Teil c der Abbildung 4.1.2-3 zu sehen ist. Teil c der Abbildung zeigt die SIMS Natriumzählrate entlang einer Linie durch die lateralen Elementverteilungsbilder (siehe Abbildung 4.1.2-3. a und b). Für 10 % Überschuss zeigen sich dabei Abweichungen von mehreren 10 % vom Mittelwert, wohingegen für 20 % bis 40 % nur Abweichungen von einigen Prozent festzustellen sind. Es lässt sich also erst bei einem Alkalimetallüberschuss größer 10 % eine lateral homogene Elementverteilung erzielen.

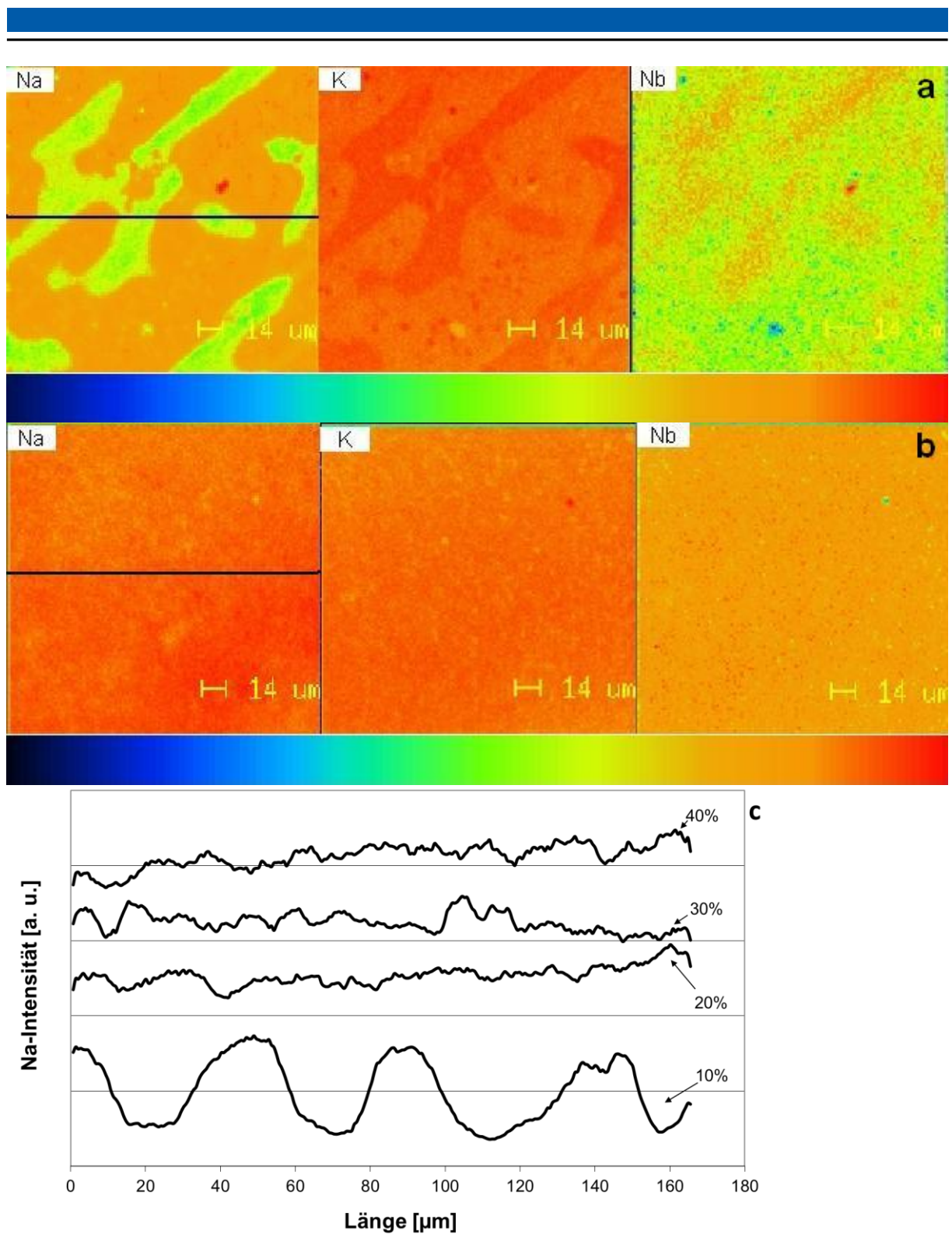


Abbildung 4.1.2-3: Laterale SIMS-Elementverteilungsbilder der 1,3 Propandiol-KNN-Schichten mit 10 % (a) und 20 % (b) Na und K Überschuss. Der farbige Balken zeigt die Intensität (blau: niedrig, rot: hoch); (c) zeigt die Natriumzählrate entlang der Linie durch die Natrium Bilder von (a) und (b) und den Proben mit 30 % und 40 % Überschuss (als Elementverteilungsbilder nicht dargestellt).

Wie schon beim 1,3-Propandiol-Sol zeigte sich auch bei den essigsäurebasierten Schichten ein Einfluss des Überschusses auf die laterale Homogenität, wie den SIMS-Messungen in Abbildung 4.1.2-4 zu entnehmen ist. Im Gegensatz zu den 1,3-Propandiol Proben ist der Einfluss bei den Essigsäure Proben allerdings nicht so ausgeprägt. Im Teil a der Abbildung 4.1.2-4 ist die Elementverteilung für die Probe mit 10 % Überschuss zu sehen. Es zeigen sich deutliche Inhomogenitäten in der Elementverteilung. Bei der Probe mit 20 % Überschuss (im Teil b) hingegen ist eine homogene Verteilung zu sehen. Bei den Proben mit höherem Überschuss von 20 % - 40 % liegt ebenfalls eine homogene Verteilung vor. Diese sind allerdings nicht abgebildet. Auch für das Essigsäure-Sol lässt sich festhalten, dass sich oberhalb von 10 % Alkalimetallüberschuss eine homogene Elementverteilung einstellt.

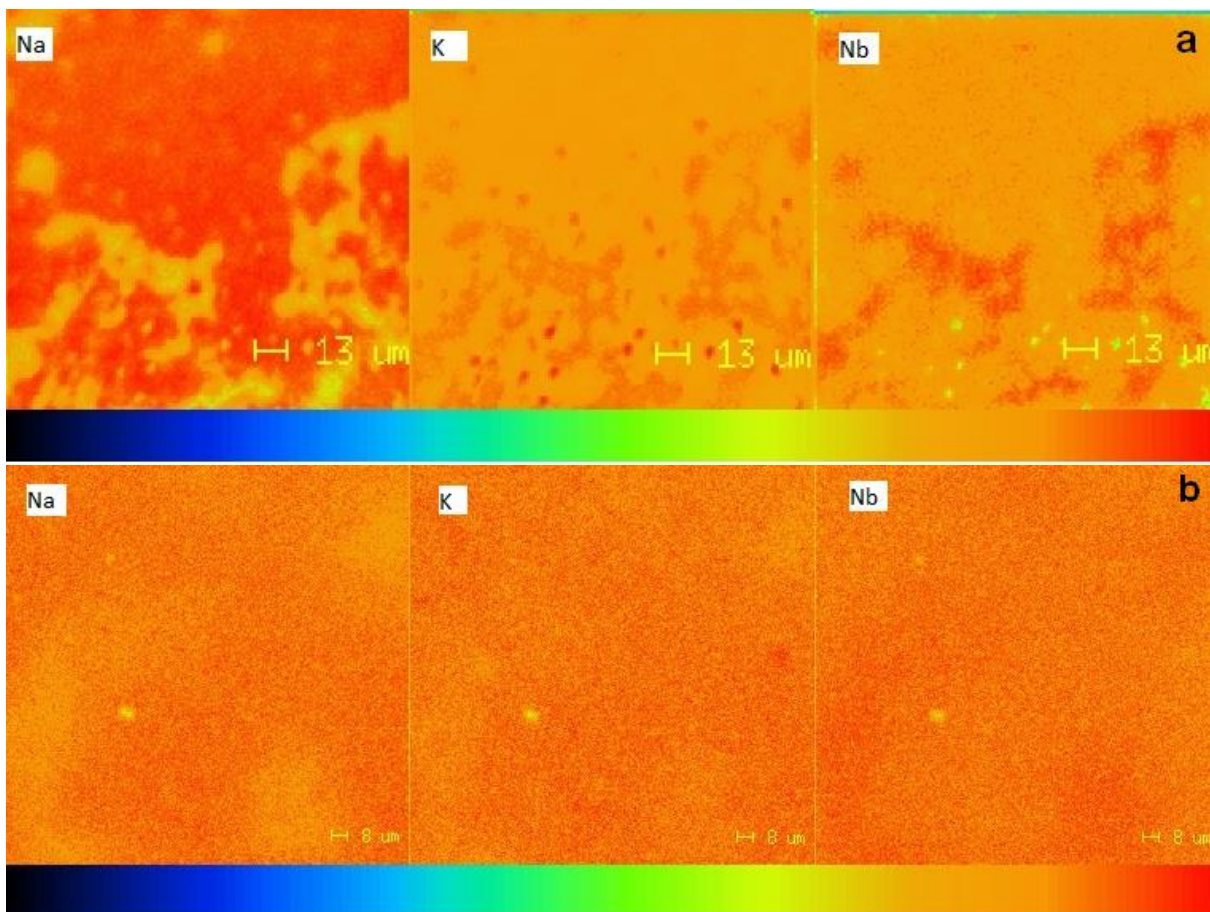


Abbildung 4.1.2-4: Laterale SIMS-Elementverteilungsbilder der Essigsäure-KNN-Schichten mit 10 % (a) und 20 % (b) Na und K Überschuss. Der farbige Balken zeigt die Intensität (blau: niedrig, rot: hoch).

Diese Ergebnisse ähneln denen von Kupec et al. [36], die Proben mit 0 %, 5 % und 10 % Alkalimetallüberschuss herstellten und mittels REM-EDX-Messungen lokale Inhomogenitäten bei der Natrium- und Kaliumverteilung feststellten. Bei deren Untersuchungen stellte sich ebenfalls ab einem gewissen Überschuss eine homogenere Verteilung ein, wobei die verwendeten Überschüsse insgesamt niedriger ausfielen.

Die Phasenzusammensetzung und Kristallstruktur der KNN-Schichten mit Alkalimetallüberschuss wurde mit Hilfe von XRD-Messungen untersucht. Die Diffraktogramme der Schichten auf 1,3-Propandiol Basis sind in Abbildung 4.1.2-5 gezeigt. Die Reflexe sind als pseudokubisch indiziert. Bei der Probe mit 10 % Alkalimetallüberschuss ist deutlich eine Fremdphase zu erkennen. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der SIMS-Messungen. Die Inhomogenitäten der lateralen Elementverteilung (Abbildung 4.1.2-3 a und c) führen anscheinend zur Ausbildung von kristallinen Fremdphasen. Die Schicht mit 40 % Überschuss zeigt auch einen zusätzlichen Reflex bei etwa 27° , der ebenfalls auf einen kleinen Anteil einer Fremdphase hinweist. Nur die Schichten mit 20 % und 30 % Überschuss kristallisieren ohne Fremdphasenanteile. Bei den Gitterparametern der Schichten ist kein Einfluss des Überschusses zu erkennen. Die Werte liegen mit 399,1 pm (20 %), 398,6 pm (30 %) und 398,5 pm (40 %) auf einem ähnlichen Niveau. Einzig bei der Schicht mit 10 % Überschuss gibt es eine Abweichung mit $a = 394$ pm. Dies ist wahrscheinlich auf das Auftreten der Fremdphase zurückzuführen. Die Kristallitgröße, die mit Hilfe der Scherrer-Formel ermittelt wurde, zeigt auch keinen deutlichen Einfluss des Überschusses. Die Werte liegen zwischen 16 nm und 20 nm. Bei KNN-Pulver-Proben beträgt das Intensitätsverhältnis (100)/(110) etwa 0,6 [50]. Die Proben mit 20 % (0,6), 30 % (0,9) und 40 % (0,7) zeigen eine pulverartige Intensitätsverteilung. Nur die Probe mit 10 % Überschuss weist mit einem Wert von 1,4 eine leichte Tendenz zur (100) Orientierung auf, was aber wohl auf das Auftreten der Fremdphasen zurückzuführen ist.

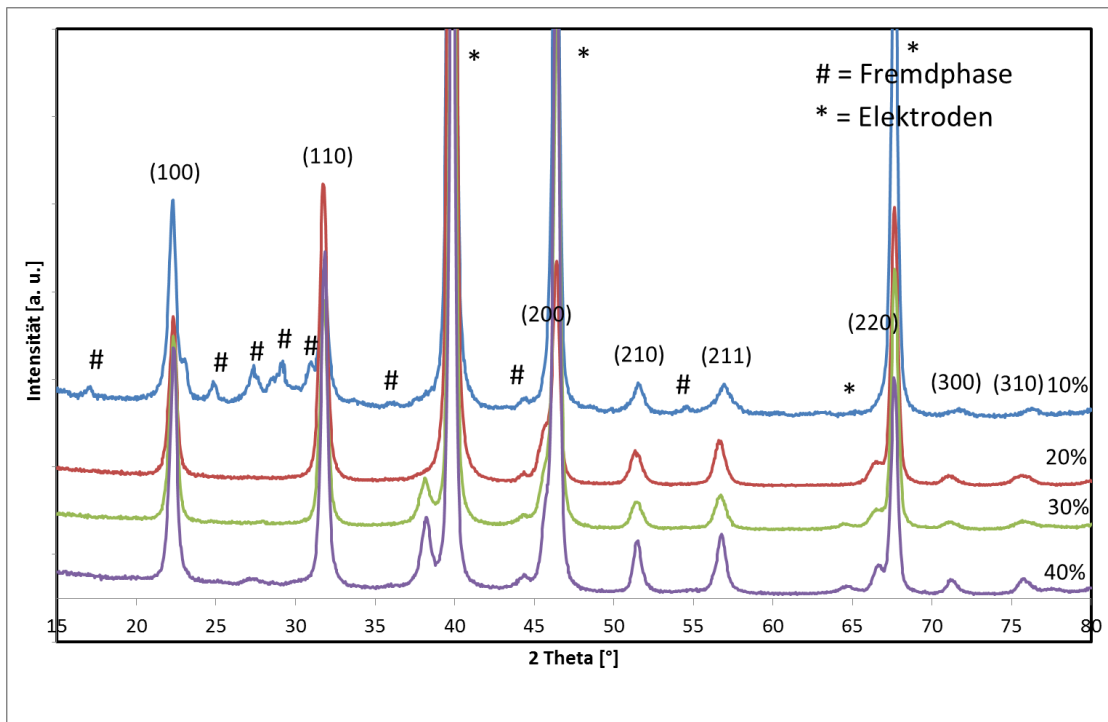


Abbildung 4.1.2-5: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallüberschuss.

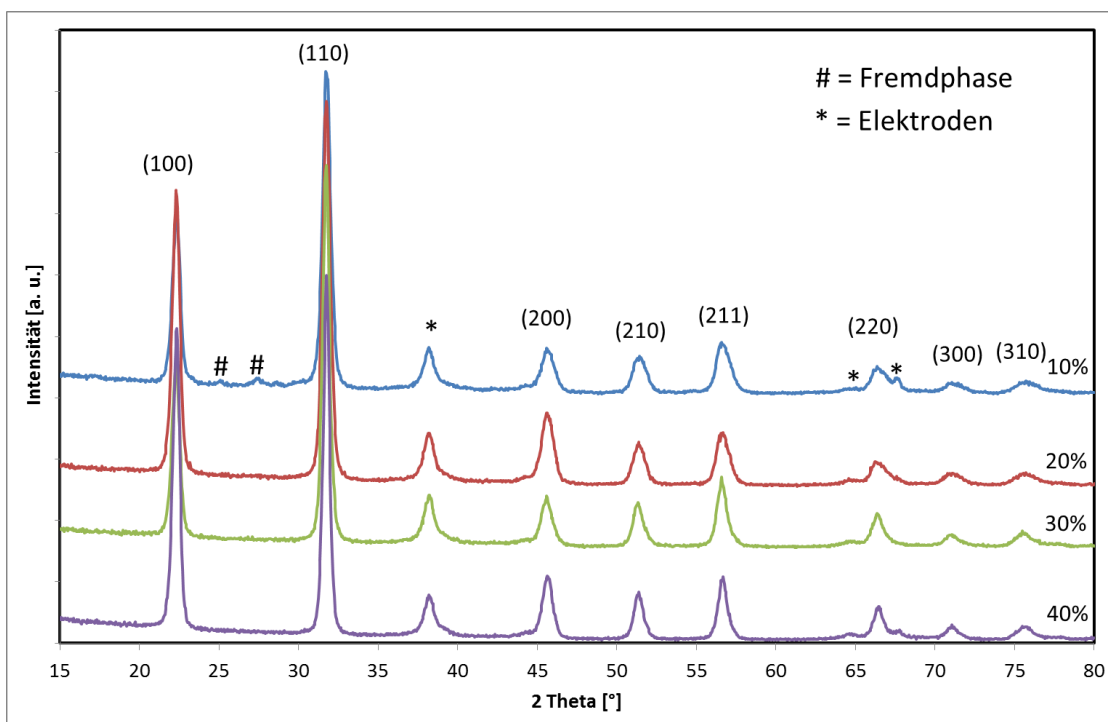


Abbildung 4.1.2-6: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallüberschuss.

Die Diffraktogramme der Schichten auf Essigsäurebasis mit 10 % - 40 % Überschuss sind in Abbildung 4.1.2-6 dargestellt. Die Reflexe sind ebenfalls alle pseudokubisch indiziert. Bei der Probe mit 10 % Alkalimetallüberschuss ist im Diffraktogramm ein Anteil Fremdphase zu erkennen. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen der SIMS-Messung, die eine inhomogene Elementverteilung bei der Probe mit 10 % Überschuss zeigte. Sowohl die Fremdphase als auch die Inhomogenität sind bei der Probe auf Essigsäurebasis weniger ausgeprägt als bei der Probe auf 1,3-Propandiolbasis. Die Ursache dafür könnten unterschiedliche Vernetzungsprozesse während der Solherstellung sein. Die Proben mit 20 % - 40 % Überschuss zeigen keine Fremdphasenanteile. Auch bei den essigsäurebasierten Schichten lässt sich kein Einfluss des Alkalimetallüberschusses auf die Gitterparameter feststellen. Die Werte liegen um je 399 pm für alle Überschüsse (397,7 pm/10 %, 399 pm/20 %, 399,4 pm/30 %, 398,7 pm 40 %) ebenfalls auf einem Niveau und sind vergleichbar zu denen der 1,3-Propandiol Schichten. Dieselbe Feststellung ergibt sich für die Kristallitgröße mit Werten von 16 nm bis 19 nm. Die essigsäurebasierten Schichten weisen mit Werten von 0,6 (10 %), 0,8 (20 %), 0,5 (30 %) und 0,8 (40 %) eine pulverartige Intensitätsverteilung auf. Das wiederum unterstützt die These, dass die Abweichung der 1,3-Propandiol basierten Schicht mit 10 % Überschuss auf das Auftreten der Fremdphase zurückzuführen ist. Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass sich ab 20 % Alkalimetallüberschuss fremdphasenfreie KNN-Schichten mit beiden Solen herstellen lassen. Im Falle der 1,3-Propandiol basierten KNN-Schichten gibt es Hinweise, dass sich bei hohen Überschüssen ebenfalls Fremdphasen bilden. Dies deckt sich mit Ergebnissen, die in der Literatur zu finden sind. Nakashima et al. [31] stellten KNN-Schichten mit 2 % - 14 % Überschuss her, wobei nur die Schichten mit 4 % - 10 % Überschuss einphasig waren. Auch bei Ahn et al. [33], die Schichten mit 0 % - 30 % Überschuss erzeugten, waren nur die Schichten mit 10 – 20 % Überschuss phasenrein. Es gibt also einen Bereich für den Natrium- und Kalium-Überschuss, in dem es möglich ist, einphasige KNN-Schichten herzustellen. Allerdings schwanken die Angaben zu diesem Überschussbereich recht deutlich, weshalb für jeden Soltyp eine separate Optimierung nötig ist. Wie zuvor erwähnt, konnte keine Abhängigkeit des Gitterparameters vom Überschuss festgestellt werden. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Gitterparameter $a = 399$ pm, der für Bulkkeramiken gefunden wurde [23], und den $a = 397,9$ pm aus der PDF-Card 04-077-9790. Kang et al. ermittelten für ihre KNN-Schichten etwas geringere Werte von $a = 393 - 396$ pm [34]. Für die Kristallitgröße zeigte sich, wie bereits erwähnt, ebenfalls keine deutliche Abhängigkeit vom Alkalimetallüberschuss. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kupec et al. [36], die einen Anstieg der Kristallitgröße mit steigendem Überschuss feststellten. Die

Kristallitgröße reichte bei ihnen von 50 – 90 nm, was ein Faktor von 3 bis 5 größer ist als die in dieser Arbeit ermittelten Werte.

Die Morphologie der Oberfläche der KNN-Schichten mit Alkalimetallüberschuss wurde mit Hilfe von REM-Bildern untersucht. Dabei konnten die Schichten auf Riss- und Porenfreiheit hin untersucht werden und die Kornstruktur betrachtet werden. Die REM-Bilder der Schichten mit 1,3-Propandiol als Lösungsmittel sind in Abbildung 4.1.2-7 zu sehen. Aufgrund von Schrumpfung und Ausgasen volatiler Spezies zeigen Sol-Gel basierte Schichten häufig Riss- und Porenbildung [8]. Dies ist bei den Schichten mit 10 %- 40 % Alkalimetallüberschuss nicht der Fall. Es sind weder Risse noch Poren zu erkennen. Die Korngröße liegt etwa in einem Bereich von 100 nm. Es ist kein Einfluss des Überschusses auf die Korngröße zu erkennen.

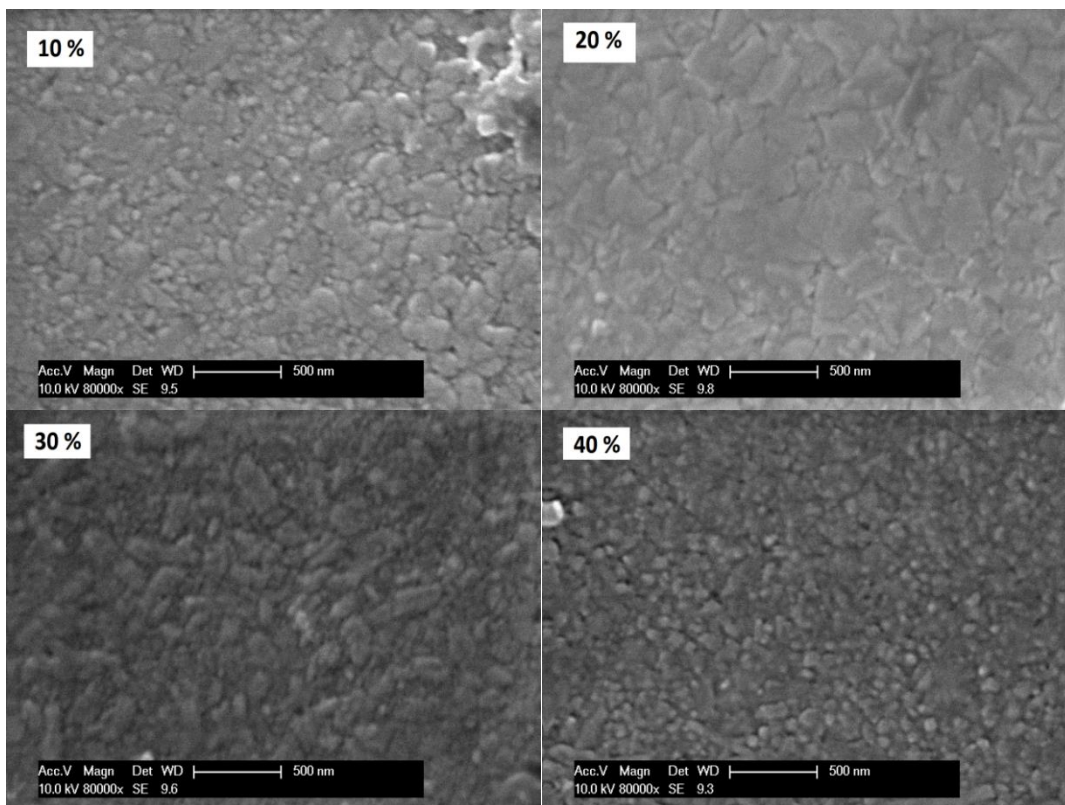


Abbildung 4.1.2-7: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit 10 %, 20 %, 30 % und 40 % Alkalimetallüberschuss.

Die REM-Bilder der Proben auf Essigsäurebasis sind in Abbildung 4.1.2-8 zu sehen. Diese Schichten zeigen kleine Poren. Die Anzahl der Poren ist bei der Probe mit 20 % Überschuss eindeutig am geringsten. Hier sind nur sehr vereinzelt kleine Poren zu erkennen. Risse traten bei keiner der Schichten auf. Die Korngröße liegt etwa im Bereich von 100 nm wie bei den

1,3-Propandiol Proben. Es ist auch keine Veränderung der Korngröße mit dem Überschuss zu erkennen. Ahn et al. [33] und Kupec et al. [36] stellten im Gegensatz dazu ein Ansteigen der Korngröße mit zunehmendem Überschuss fest.

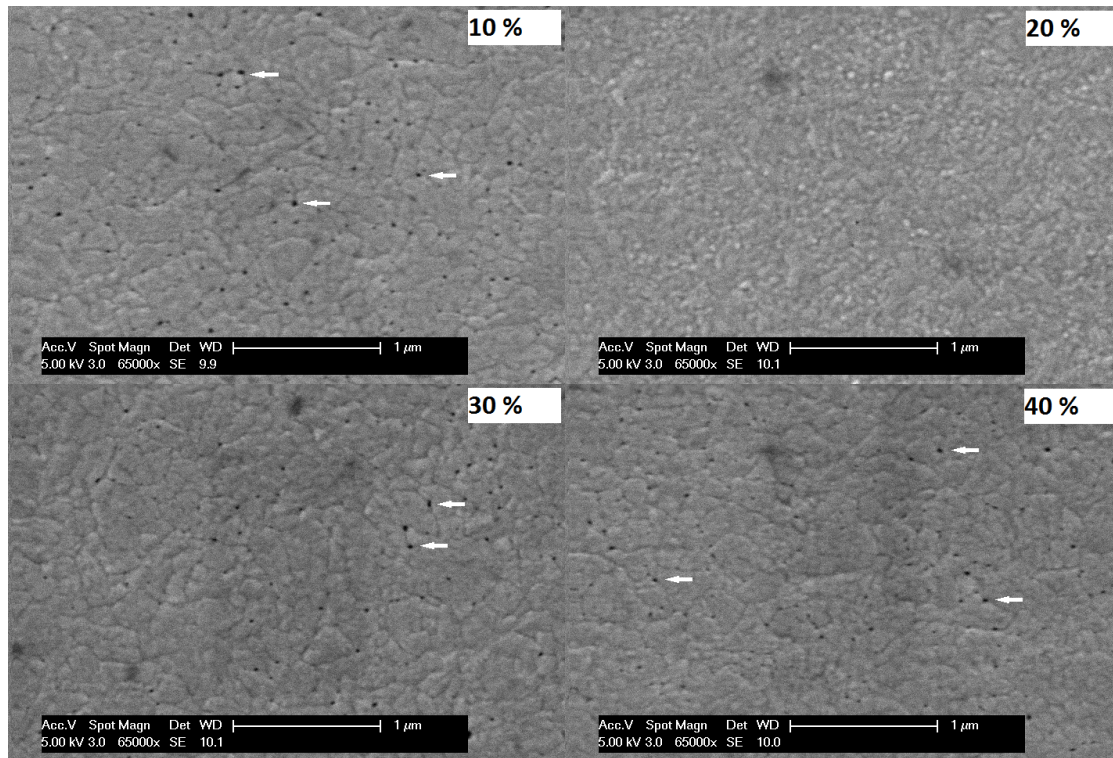


Abbildung 4.1.2-8: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 10 %, 20 %, 30 % und 40 % Alkalimetallüberschuss (Einige Poren sind markiert).

Die elektrischen Eigenschaften der KNN-Schichten mit Natrium- und Kalium-Überschuss wurden mit Leckstrommessungen charakterisiert. Dazu wurde zwischen der Pt-Elektrode des Substrats und der Goldelektrode auf der Schicht ein elektrisches Feld angelegt und der resultierende Strom gemessen. Die Ergebnisse der Leckstrommessungen für die Schichten mit 1,3-Propandiol als Lösungsmittel sind in Abbildung 4.1.2-9 dargestellt. Die Leckstromkurven über den gesamten Feldstärkenbereich sind im Anhang abgebildet. Im Bereich niedriger Feldstärken (20 kV/cm) liegen die Kurven der Proben noch dicht beieinander (von 10^{-7} bis 10^{-6} A/cm²). Bei Erhöhung der Feldstärke zeigen sich dann deutliche Unterschiede zwischen den Schichten (80 und 150 kV/cm). Der Leckstrom der Schichten mit 10 % und 40 % Überschuss steigt schnell an und erreicht Werte von knapp unter 1 A/cm². Der Leckstrom der Schichten mit 20 % und 30 % Überschuss steigt deutlich langsamer an und erreicht nicht so hohe Werte. Bei 80 kV/cm haben die Schichten mit 20 % und 30 % noch etwa gleiche

Stromdichten, danach steigt der Leckstrom der Probe mit 30 % schneller an als der der Probe mit 20 %. Die Probe mit 20 % Überschuss zeigt den geringsten Leckstrom mit etwa 10^{-3} A/cm^2 bei 150 kV/cm. Ahn et al. [33] und Tanaka et al. [32] gaben einen Leckstrom von 10^{-6} - 10^{-5} A/cm^2 für ihre Proben bei einem elektrischen Feld von 50-60 kV/cm an. Diese Werte sind vergleichbar mit denjenigen der hier gezeigten Proben mit 20 % und 30 % Überschuss. Nakashima et al. [26] erhielten einen etwa eine Größenordnung niedrigeren Wert von 10^{-7} A/cm^2 bei 50 kV/cm. Bei Erhöhung des elektrischen Feldes auf 150 kV/cm stieg der Leckstrom für eine Probe bei Nakashima et al. [26] auf 10^{-5} A/cm^2 . Das ist etwa zwei Größenordnungen weniger als bei der Probe dieser Messreihe mit 20 % Überschuss. Bei der anderen Probe steigt der Leckstrom auf 10^{-3} A/cm^2 , was dem Wert der Probe hier mit 20 % Überschuss, wie in Abbildung 4.1.2-9 zu sehen ist, entspricht. Die Leckstromwerte sind, trotz Überschuss, immer noch recht hoch. Dies zeigt sich auch bei der Hysteresekurve der Schicht mit 20 % Alkalimetallüberschuss (Abbildung 4.1.2-11). Bei der Hysteresekurve wird keine Sättigung der Polarisation erreicht. Darüber hinaus ist die Form der Hysterese recht rundlich, was auf einen zu hohen Leckstrom hinweist. Die remanente Polarisation der Schicht mit 20 % Überschuss liegt bei etwa $15 \mu\text{C/cm}^2$ und die Koerzitivfeldstärke bei etwa 80 kV/cm. Diese Werte sollten nach Scott [92] aber nur als Richtwerte angesehen werden. Die Ergebnisse der Leckstrommessungen für die Schichten mit Essigsäure als Lösungsmittel sind in Abbildung 4.1.2-10 zu sehen. Bei niedrigen Feldstärken (20 kV/cm) liegen die Proben mit 10 %, 30 % und 40 % Natrium und Kalium Überschuss recht dicht beisammen im Bereich von etwa $10^{-5} - 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Dies ist höher als bei den Proben auf Basis des 1,3-Propandiol-Sols. Die Ursache dafür könnte die Porosität sein, die auf den REM-Bildern (Abb. 4.1.2-8) zu erkennen ist. Dies würde auch erklären, weshalb der Leckstrom der Schicht mit 20 % Überschuss etwa zwei Größenordnungen niedriger ist. Bei dieser Schicht waren fast keine Poren auf der REM-Aufnahme zu erkennen. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke steigt der Leckstrom für die Schichten mit 10 % und 40 % Überschuss stark an auf Werte von etwa 1 A/cm^2 bei 150 kV/cm. Die Probe mit 30 % Überschuss zeigt bei 80 kV/cm vergleichbare Werte wie die Proben mit 10 % und 40 % Überschuss. Ab 80 kV/cm steigt bei dieser Probe der Leckstrom aber langsamer an (auf etwa $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ bei 150 kV/cm²). Die Schicht mit 20 % Alkalimetallüberschuss zeigt bei 150 kV/cm eindeutig den geringsten Wert mit 10^{-3} A/cm^2 . Diese Probe zeigt bei 50 – 60 kV/cm einen Leckstrom von $10^{-6} - 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Das ist vergleichbar mit den Proben von Tanaka et al. [32] und Ahn et al. [33] und der 1,3-Propandiolprobe bei gleicher Feldstärke. Wie zuvor bei der 1,3-Propandiol Probe ist dies etwa eine Größenordnung höher als bei Nakashima et al. [26]. Auch bei 150 kV/cm zeigen die

Proben auf Basis des Essigsäure-Sols und des 1,3-Propandiol-Sols mit 20 % Überschuss mit 10^{-3} A/cm^2 den gleichen Leckstrom. Dieser liegt etwa zwei Größenordnungen über der einen Probe von Nakashima et al. [26] und auf demselben Niveau wie die zweite Probe von Nakashima et al. Wie zuvor bei der 1,3-Propandiol Probe zeigt auch hier die Hysteresekurve, (Abbildung 4.1.2-12), dass die Leckstromwerte noch zu hoch sind. Es wird auch bei dieser Probe keine Sättigung der Polarisation erreicht und die Hysterese hat eine recht runde Form. Die remanente Polarisation liegt bei etwa $20 \mu\text{C/cm}^2$ und die Koerzitivfeldstärke bei etwa 100 kV/cm . Diese Werte sollten jedoch wie zuvor nur als Richtwerte angesehen werden [92].

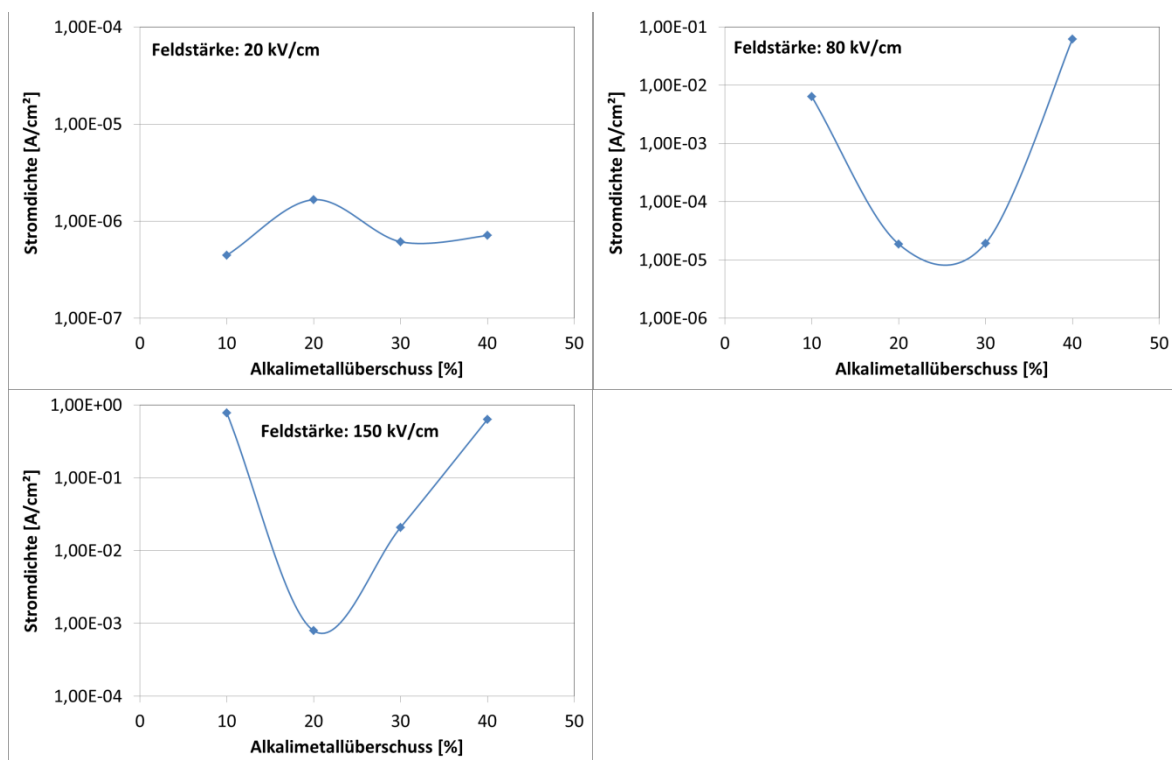


Abbildung 4.1.2-9: Ergebnisse der Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit 10 % - 40 % Alkalimetallüberschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden. (Die Verbindungslinien der Punkte zeigen nicht den Verlauf zwischen den Messpunkten, sie dienen lediglich der besseren Sichtbarkeit)

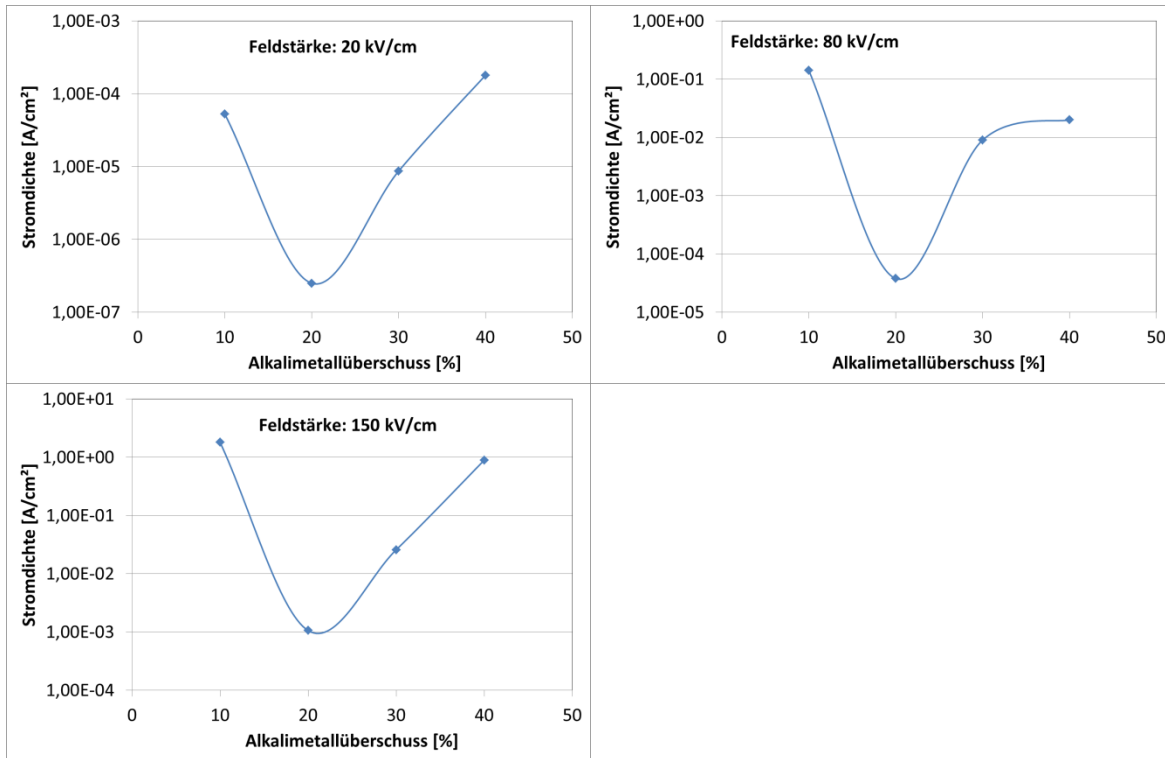


Abbildung 4.1.2-10: Ergebnisse der Leckstrommessung der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 10 % - 40 % Natrium und Kalium Überschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

Mit einem Überschuss der Alkali-elemente ließen sich deutliche Verbesserungen der Eigenschaften der KNN-Schichten erzielen. Es zeigten sich starke Einflüsse auf die Homogenität der Schichten wie auch auf die Phasenzusammensetzung. Auch konnte der Leckstrom deutlich reduziert werden auf Werte vergleichbar zu methoxyethanolbasierten Schichten. Der Überschuss von 20 % liegt im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte (Vergleich Kapitel 2.3). Allerdings besteht, wie an der Hysteresekurve zu erkennen ist, noch weiteres Optimierungspotential. In den folgenden Kapiteln wird darauf anhand der relativen Natrium- und Kalium-Überschüsse und weiterer Parameter eingegangen.

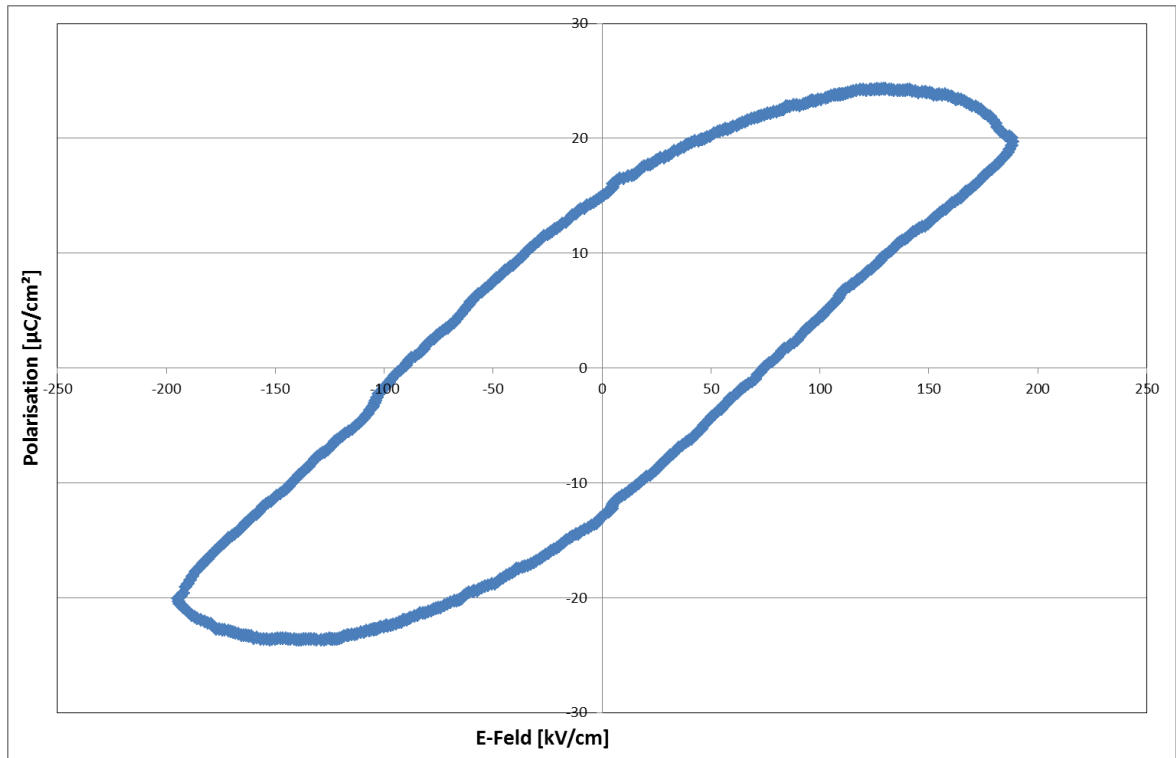


Abbildung 4.1.2-11: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit 20 % Alkalimetallüberschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

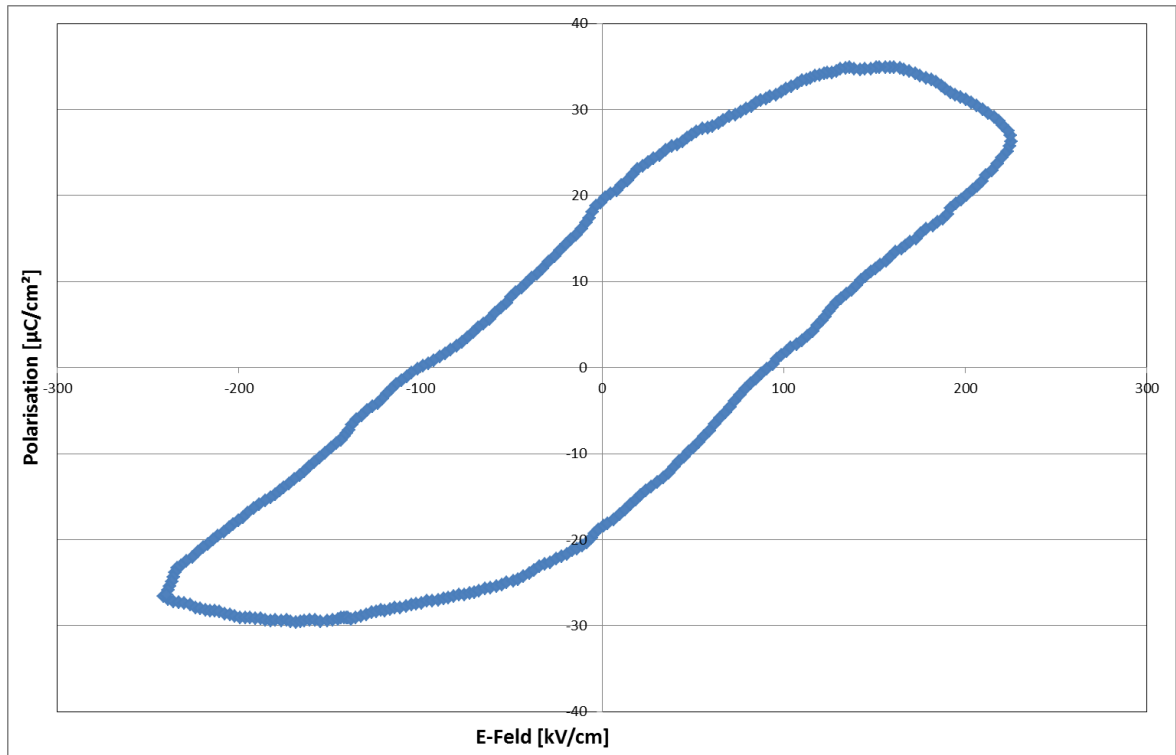


Abbildung 4.1.2-12: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit 20 % Natrium und Kalium Überschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

4.1.3 Natrium- zu Kalium-Verhältnis

Im Zusammenhang mit der Volatilität von Natrium und Kalium während der Temperaturbehandlung stellt sich die Frage, ob beide Elemente im gleichen Umfang abdampfen. In der Literatur finden sich einerseits Untersuchungen, mit dem Ergebnis, dass Natrium in größerem Umfang abgereichert wurde [32], [35], andererseits finden sich auch Untersuchungen, die zu dem Ergebnis kamen, dass Kalium in größerem Umfang abdampfte [34], [36], [43]. In den meisten Veröffentlichungen wurde jedoch mit einem auf beide Alkalimetalle gleichverteilten Überschuss gearbeitet. Um festzustellen, ob ein unterschiedliches Natrium- zu Kalium-Verhältnis Einfluss auf die Eigenschaften der KNN-Schichten hat, wurden Schichten auf Basis beider Lösungsmittel mit unterschiedlichem Natrium- und Kalium-Verhältnis hergestellt und charakterisiert. Als Alkalimetallüberschussmenge wurden die zuvor in Abschnitt 4.1.2 ermittelten 20 % verwendet. Es wurden Schichten mit 20 % K; 15 % K/5 % Na; 15 % Na/5 % K und 20 % Na untersucht.

Die Diffraktogramme zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung und Kristallstruktur der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit variiertem Natrium- zu Kalium-Verhältnis sind in Abbildung 4.1.3-1 dargestellt. Die Diffraktogramme sind pseudokubisch indiziert. Alle KNN-Schichten zeigen unabhängig vom Natrium- zu Kalium-Verhältnis keine Fremdphasen. Auch bei der Gitterkonstanten a und der Kristallitgröße t zeigt sich kein Einfluss des Alkalimetallverhältnisses, wie in Tabelle 4.1.3-1 zu erkennen ist. Die Werte sind auch vergleichbar mit der KNN-Schicht mit gleichverteiltem Überschuss wie der Vergleich mit Abschnitt 4.1.2 zeigt. Selbiges gilt auch für die Orientierung. Hier zeigen sowohl die Proben mit unterschiedlichem Alkalimetallverhältnis als auch die Probe mit gleichverteiltem Überschuss eine Intensitätsverteilung der Reflexe wie bei Pulverproben.

Tabelle 4.1.3-1: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
20 % K	399,5	20	0,9
20 % Na	398,9	17	0,6
15 % K/5 % Na	399,3	21	0,8
15 % Na/5 % K	399,7	19	0,5

Die Diffraktogramme der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis in Abbildung 4.1.3-2 zeigen ähnliche Ergebnisse wie zuvor die Proben auf 1,3-Propandiol Basis. Bei keiner der Proben sind Fremdphasen zu erkennen, unabhängig vom Natrium- zu Kalium-Verhältnis. Auch bei den essigsäurebasierten Schichten zeigt sich kein Einfluss des Alkalimetallverhältnisses auf die Gitterkonstante a oder die Kristallitgröße t, wie Tabelle 4.1.3-2 zu entnehmen ist. Die Werte sind ebenfalls vergleichbar mit denen der stöchiometrischen Schicht aus Abschnitt 4.1.2. Das Intensitätsverhältnis weist auch hier Werte wie bei Pulverproben auf. Im Gegensatz dazu stellten Kupec et al. [36] und Kang et al. [34] bei ihren KNN-Schichten eine (100) Orientierung fest, deren Ausprägung vom Natrium-zu-Kalium-Verhältnis abhing.

Tabelle 4.1.3-2: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
20 % K	397,6	18	0,6
20 % Na	397,2	15	0,5
15 % K/5 % Na	398,2	16	0,6
15 % Na/5 % K	397,5	16	0,7

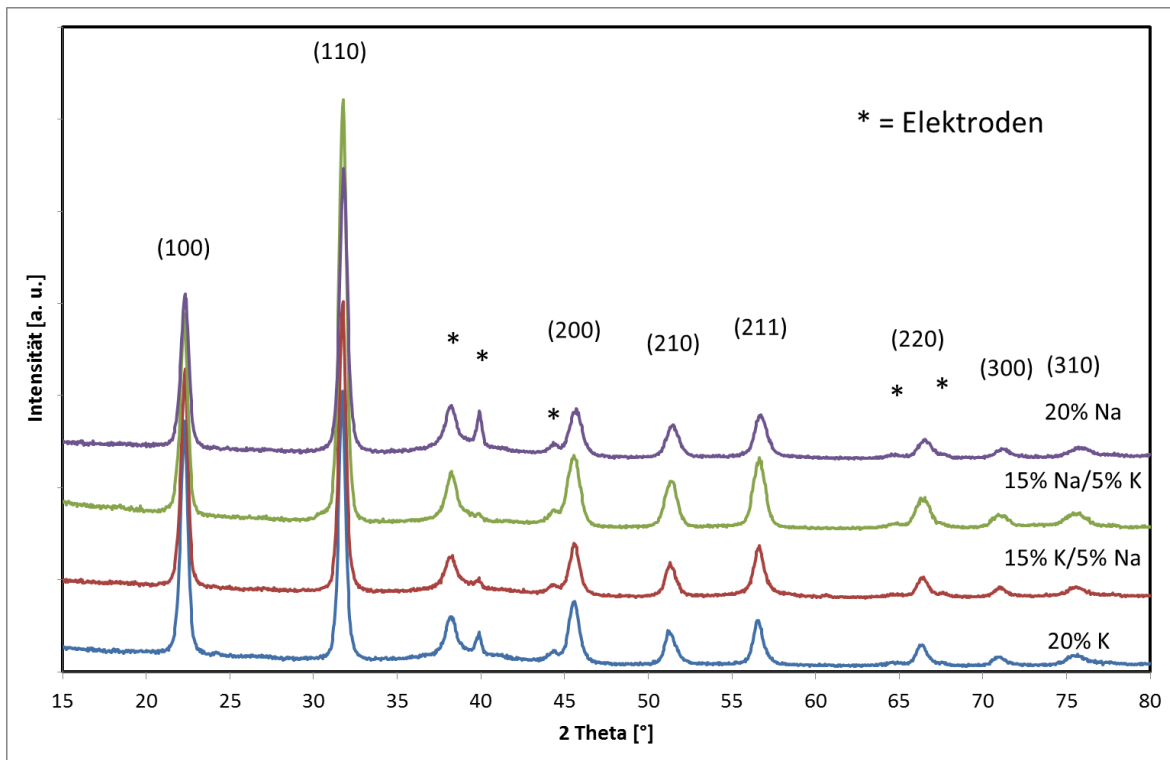


Abbildung 4.1.3-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallverhältnis.

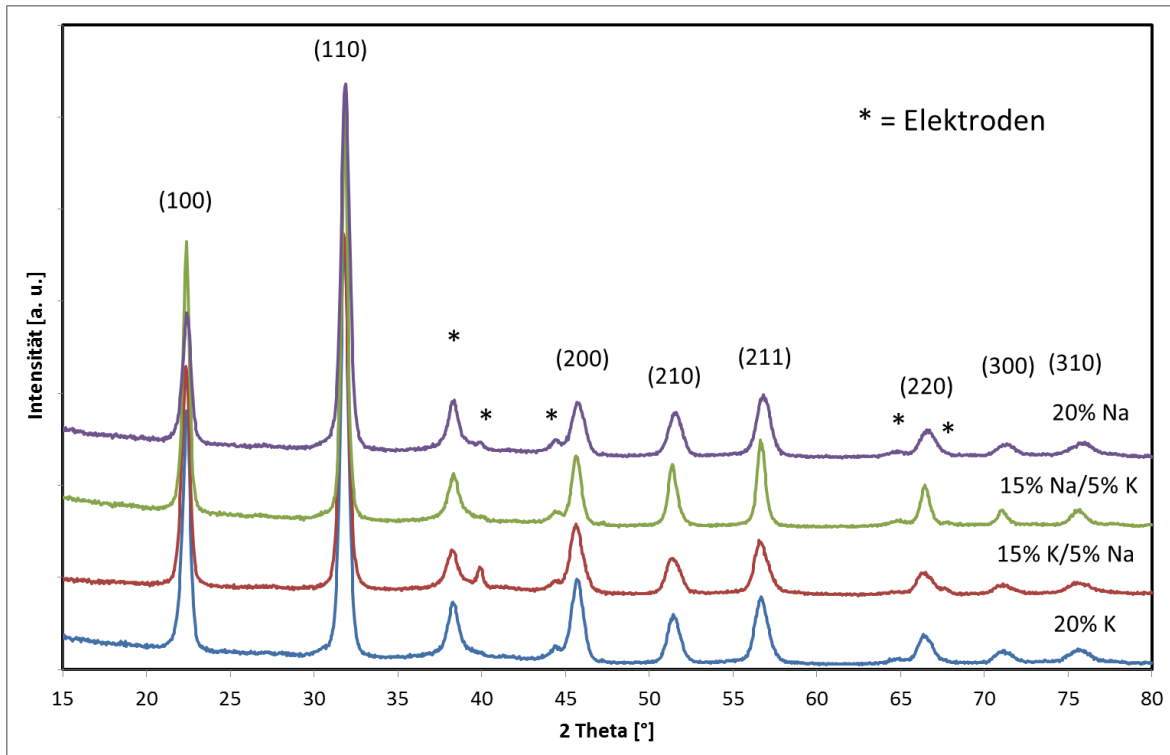


Abbildung 4.1.3-2: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenem Alkalimetallverhältnis.

Abbildung 4.1.3-3 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche der 1,3-Propandiol basierten KNN-Schichten mit unterschiedlichem Natrium-zu-Kalium-Verhältnis. Bei den kaliumreichen Proben sind vereinzelt kleine Poren an der Oberfläche feststellbar. Für die natriumreichen Proben sind keine Poren zu erkennen. Die Kornstruktur ist bei allen Schichten nur schwer zu bestimmen. Es gibt allerdings keine Hinweise, dass das Alkalimetallverhältnis einen Einfluss auf die Korngröße hat.

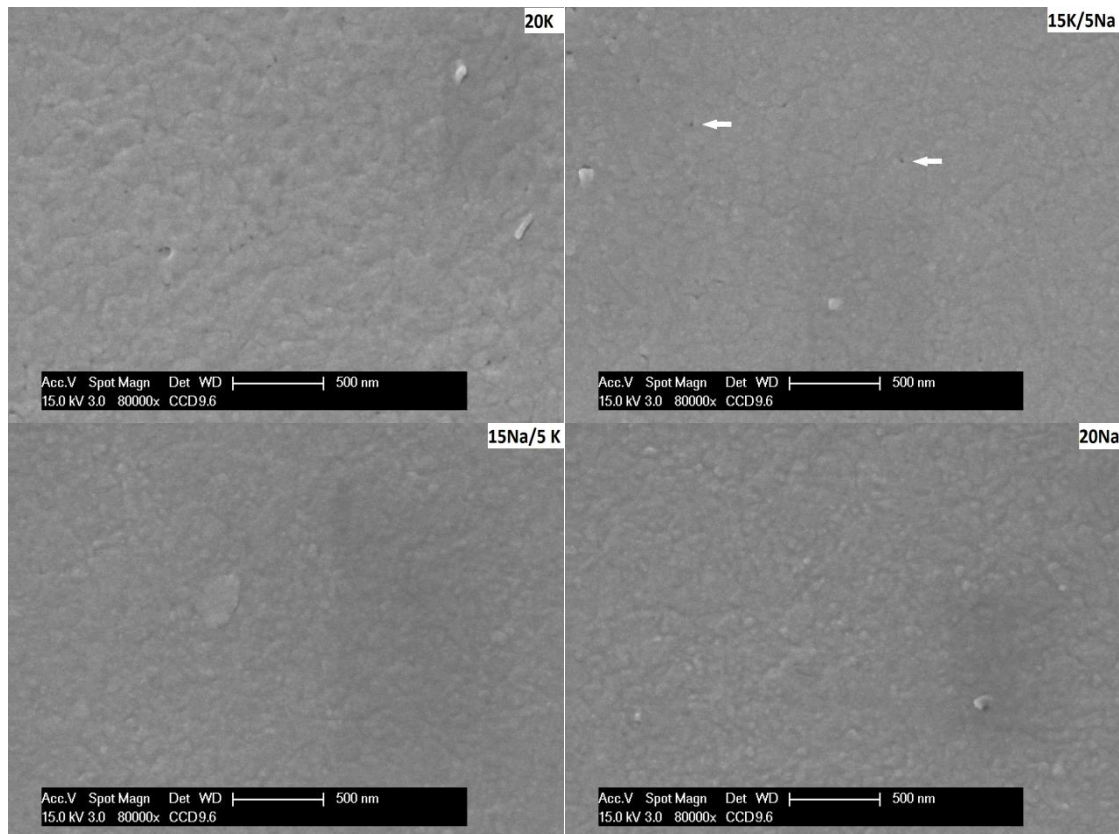


Abbildung 4.1.3-3: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichem Alkalimetallverhältnis (Einige Poren sind markiert).

Abbildung 4.1.3-4 zeigt die REM-Aufnahmen der Oberfläche der essigsäurebasierten KNN-Schichten mit unterschiedlichem Natrium- zu Kalium-Verhältnis. Bei den essigsäurebasierten Schichten haben die natriumreichen Schichten Poren. Die Poren sind bei diesen Proben ausgeprägter als bei den 1,3-Propandiol basierten Schichten. Die Kornstruktur ist bei den essigsäurebasierten Schichten besser zu erkennen. Auch bei diesen Proben ist keine signifikante Abhängigkeit der Korngröße vom Natrium-zu-Kalium-Verhältnis auszumachen. Die Probe mit 15 % K/5 % Na zeigt allerdings einige sehr große Körner an der Oberfläche.

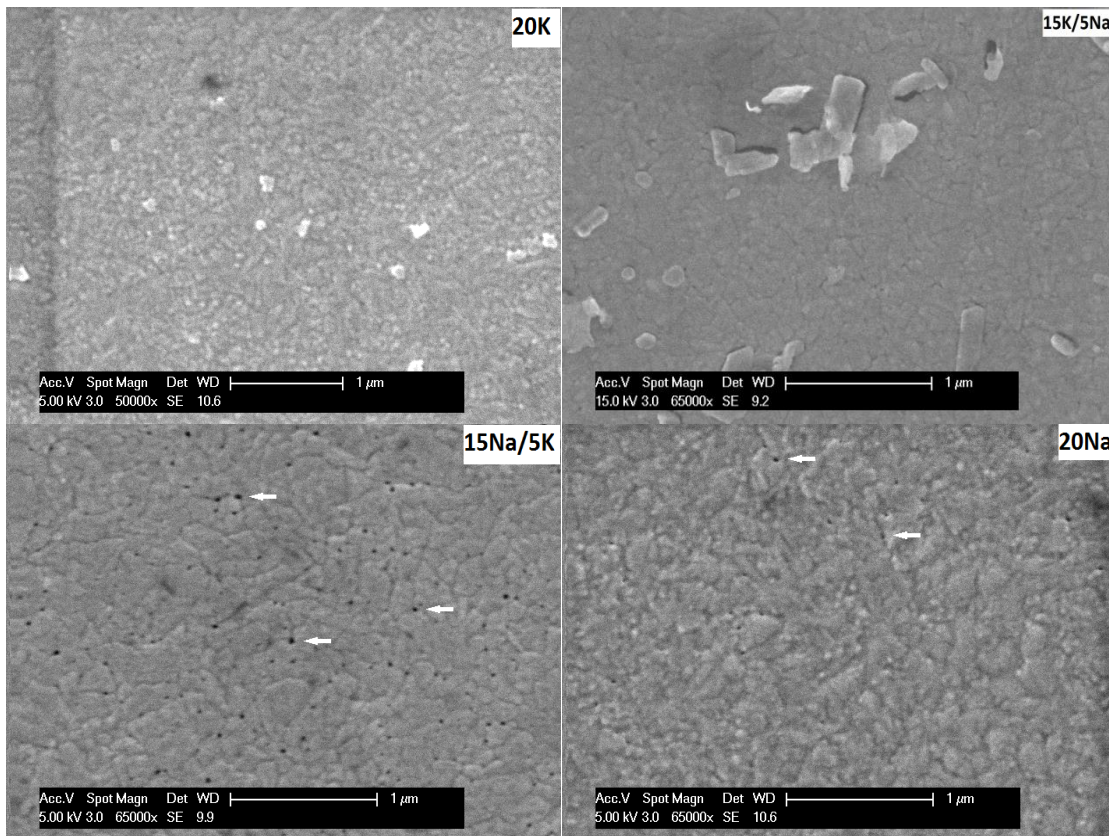


Abbildung 4.1.3-4: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichem Alkalimetallverhältnis (Einige Poren sind markiert).

Die Ergebnisse der Leckstrommessung der Proben mit unterschiedlichem Natrium- zu Kalium-Verhältnis mit 1,3-Propandiol als Lösungsmittel sind in Abbildung 4.1.3-5 gezeigt. Bei niedrigen Feldstärken bis 20 kV/cm liegt der Leckstrom für alle Schichten zwischen 10^{-6} und 10^{-5} A/cm² und steigt bis 40 kV/cm auf 10^{-4} A/cm² an. Das ist gut eine Größenordnung höher als bei der Probe mit stöchiometrischem Überschuss (siehe Kapitel 4.1.2). Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke zeigen die Proben 20 % K und 20 % Na über den gesamten Bereich einen etwa eine Größenordnung geringeren Leckstrom als die Proben 15 % Na/5 % K und 15 % K/5 % Na. Der Leckstrom der Schichten mit 20 % K und 20 % Na ist bei 150 kV/cm bei fast 10^{-1} A/cm² und damit etwa zwei Größenordnungen höher als bei der Probe mit stöchiometrischem Überschuss. Die vereinzelten kleinen Poren der kaliumreichen Proben, die auf den REM-Aufnahmen zu erkennen waren, haben anscheinend keinen Einfluss auf den Leckstrom. Der höhere Leckstrom der Proben mit unterschiedlichem Alkalimetallverhältnis zeigt sich auch bei der Hysteresemessung in Abbildung 4.1.3-6. Die Hysterese ist nur bis zu geringen Feldern stabil und zeigt keine Sättigung der Polarisation.

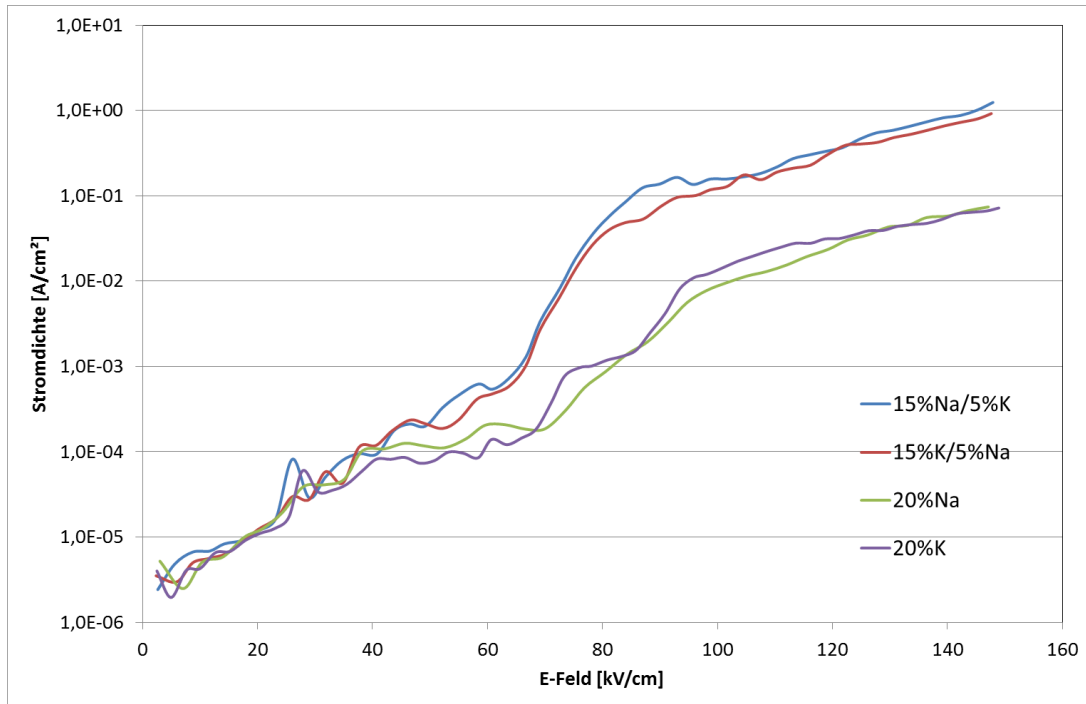


Abbildung 4.1.3-5: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichem Natrium-zu-Kalium-Verhältnis auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

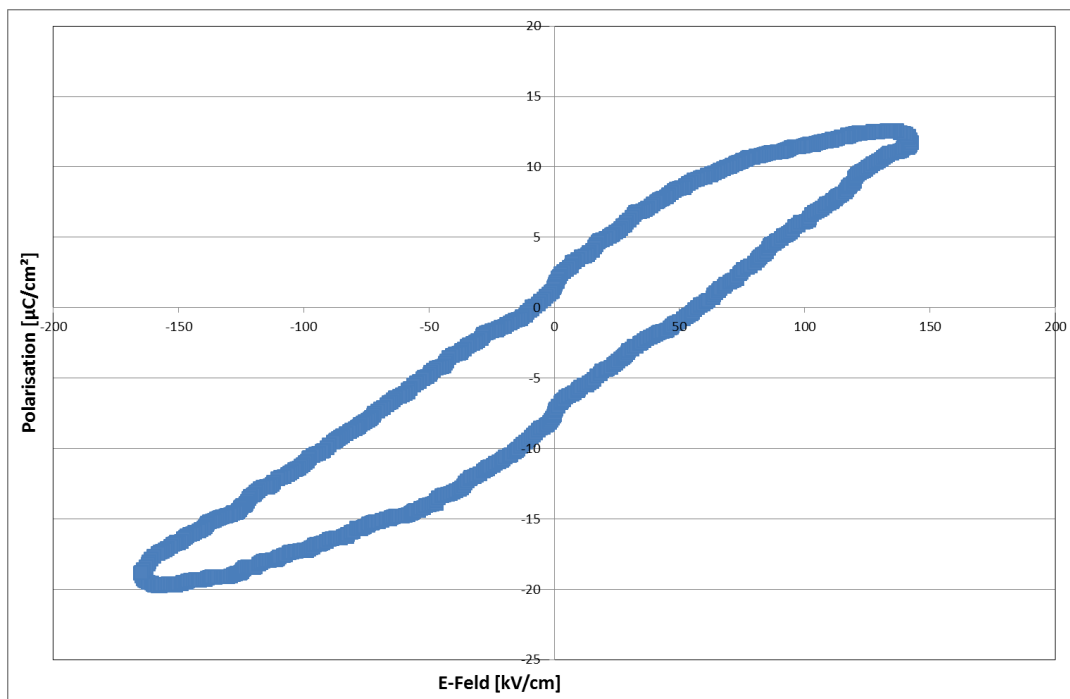


Abbildung 4.1.3-6: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit 20 % Natriumüberschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Die Ergebnisse der Leckstrommessung der Proben mit unterschiedlichem Natrium- zu Kalium-Verhältnis mit Essigsäure als Lösungsmittel sind in Abbildung 4.1.3-7 gezeigt. Bei niedrigen Feldstärken bis 40 kV/cm liegt der Leckstrom für alle Schichten zwischen 10^{-6} und 10^{-4} A/cm² und damit geringfügig höher als bei den Schichten auf 1,3-Propandiol Basis. Der Leckstrom zeigt bis etwa 70 kV/cm für alle Schichten einen ähnlichen Verlauf auf 10^{-4} bis 10^{-3} A/cm². Dies ist etwa eine Größenordnung höher als für die Probe mit stöchiometrischem Überschuss in Abschnitt 4.1.2. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke zeigt die Probe mit 20 % K über den gesamten Bereich einen etwa eine Größenordnung geringeren Leckstrom als die übrigen Proben mit 15 % Na/5 % K; 15 % K/5 % Na und 20 % Na. Der Leckstrom der Schicht mit 20 % K liegt bei 150 kV/cm bei etwa $2,5 \cdot 10^{-2}$ A/cm² und damit etwa eineinhalb Größenordnungen höher als bei der Probe mit stöchiometrischem Überschuss. Der Einfluss des höheren Leckstromes zeigt sich auch bei der Schicht auf Essigsäurebasis bei der Hysteresekurve in Abbildung 4.1.3-8. Diese ist ebenfalls nur bis zu geringen Feldern stabil und zeigt keine Sättigung der Polarisation. Es ergab sich insgesamt für beide Lösungsmittel keine Verbesserung der Leckstromeigenschaften durch Variation des Natrium-zu-Kalium-Verhältnisses im Vergleich zu den Schichten mit gleichverteiltem Überschuss. Es trat im Gegenteil eher eine Verschlechterung auf. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Tanaka et al. [32], die mit einer natriumreichen Zusammensetzung eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften erzielten.

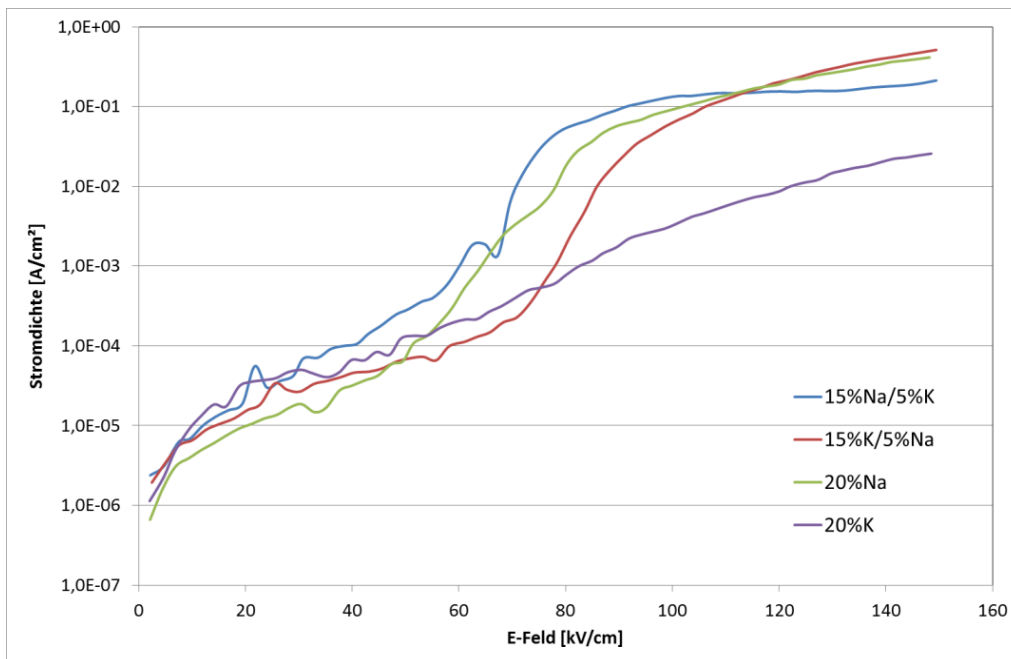


Abbildung 4.1.3-7: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichem Natrium- zu Kalium-Verhältnis auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

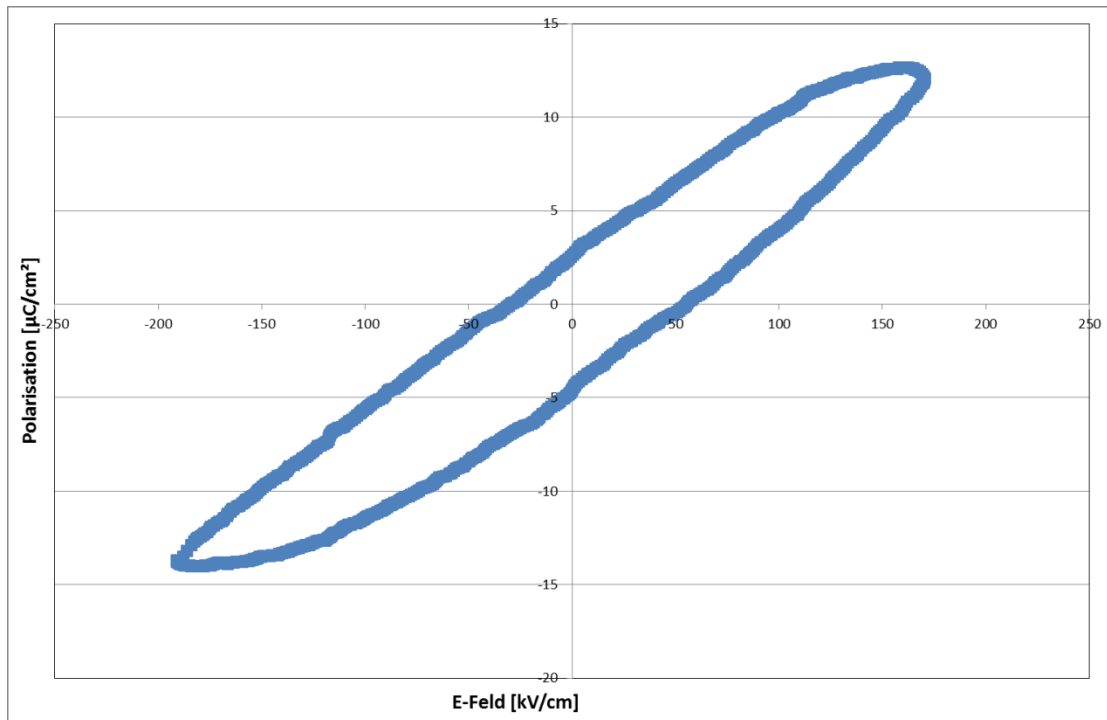


Abbildung 4.1.3-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit 20 % Kaliumüberschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Insgesamt konnte keine Verbesserung der Eigenschaften durch Variation des Natrium- zu Kalium-Verhältnisses festgestellt werden. Auch bei den Röntgenmessungen konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben mit gleichverteiltem Alkalimetallüberschuss und den Proben mit unterschiedlichem Alkalimetallverhältnis festgestellt werden. Ebenso war bei der Korngröße kein Einfluss feststellbar. Bei den Leckstrommessungen war gegenüber den Proben mit gleichverteiltem Überschuss für beide Lösungsmittel sogar eine Verschlechterung zu erkennen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass es bei den hier untersuchten Schichten keinen Hinweis auf eine unterschiedliche Volatilität von Natrium und Kalium gibt. Daher wurden für die weiteren Versuchsreihen jeweils Sole mit gleichverteiltem Überschuss verwendet, wie in den meisten Veröffentlichungen (siehe Kapitel 2.3).

4.1.4 Chemische Modifikation mit Polyvinylpyrrolidon

Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist ein vielseitig einsetzbares Polymer. Es kommt in vielen Branchen wie der Kosmetik-, Waschmittel- [93] und Pharmaindustrie [94] zur Anwendung. Es ist toxikologisch unbedenklich für den Menschen [93]. PVP wird auch häufig bei der Sol-Gel-Schichtherstellung verwendet [95]–[98]. Dabei ist die gute Löslichkeit von PVP in Wasser und vielen anderen polaren Lösungsmitteln hilfreich [93]. PVP kann die Benetzungseigenschaften des Sols und damit die Filmbildung verbessern [99]. Ein weiterer Effekt ist die Erhöhung der rissfreien Einzellagenschichtdicke. PVP bildet ein Netzwerk, das Spannungen aufnehmen kann, die während der Temperaturbehandlung auftreten und zur Rissbildung führen würden [75][100]. Dadurch können höhere Einzellagenschichtdicken erreicht werden. Möglicherweise lässt sich durch die Ausbildung dieses Netzwerkes eine bessere Einbindung von Natrium und Kalium erreichen und somit eine bessere Kontrolle der Stöchiometrie gewährleisten. Um zu überprüfen, ob sich durch die Zugabe von PVP eine Verbesserung der Eigenschaften der KNN-Schichten erzielen lässt, wurden mit den Lösungsmitteln Essigsäure und 1,3-Propandiol Sole mit verschiedenem PVP Gehalt hergestellt. Es wurden Sole mit 0,1 Äquivalenten (eq), 0,25 eq, 0,5 eq und 0,75 eq (bezogen auf die verwendete Niobmenge) hergestellt.

Die pseudokubisch indizierten Diffraktogramme der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen PVP Gehalten sind in Abbildung 4.1.4-1 abgebildet. Bei keiner der Schichten sind Fremdphasen zu erkennen. Mit steigendem PVP Gehalt ist eine steigende Tendenz zur (100) Orientierung zu erkennen. Das Intensitätsverhältnis steigt vom Wert wie bei Pulverproben (0,5) für die Probe mit 0,1 eq PVP auf 2,7 für die Probe mit 0,75 eq PVP, wie Tabelle 4.1.4-1 zu entnehmen ist. Für den Gitterparameter a hingegen ist keine Abhängigkeit von der PVP Menge zu erkennen. Die Werte liegen alle dicht beim Wert aus der PDF-Card 04-077-9790 mit $a = 397,9 \text{ pm}$ und den $a = 399 \text{ pm}$ für Bulkkeramiken [23]. Bei der Kristallitgröße ist nur eine geringfügige Abhängigkeit vom PVP Gehalt feststellbar. Die Werte bewegen sich zwischen 19 nm und 24 nm und sind damit vergleichbar mit den Werten, die bei den Versuchen zum Alkalimetallüberschuss in den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 aufgeführt wurden.

Tabelle 4.1.4-1: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenem PVP Gehalt.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
0,1 eq	398,3	19	0,46
0,25 eq	398,1	22	1,1
0,5 eq	397,9	24	2,3
0,75 eq	397,7	20	2,7

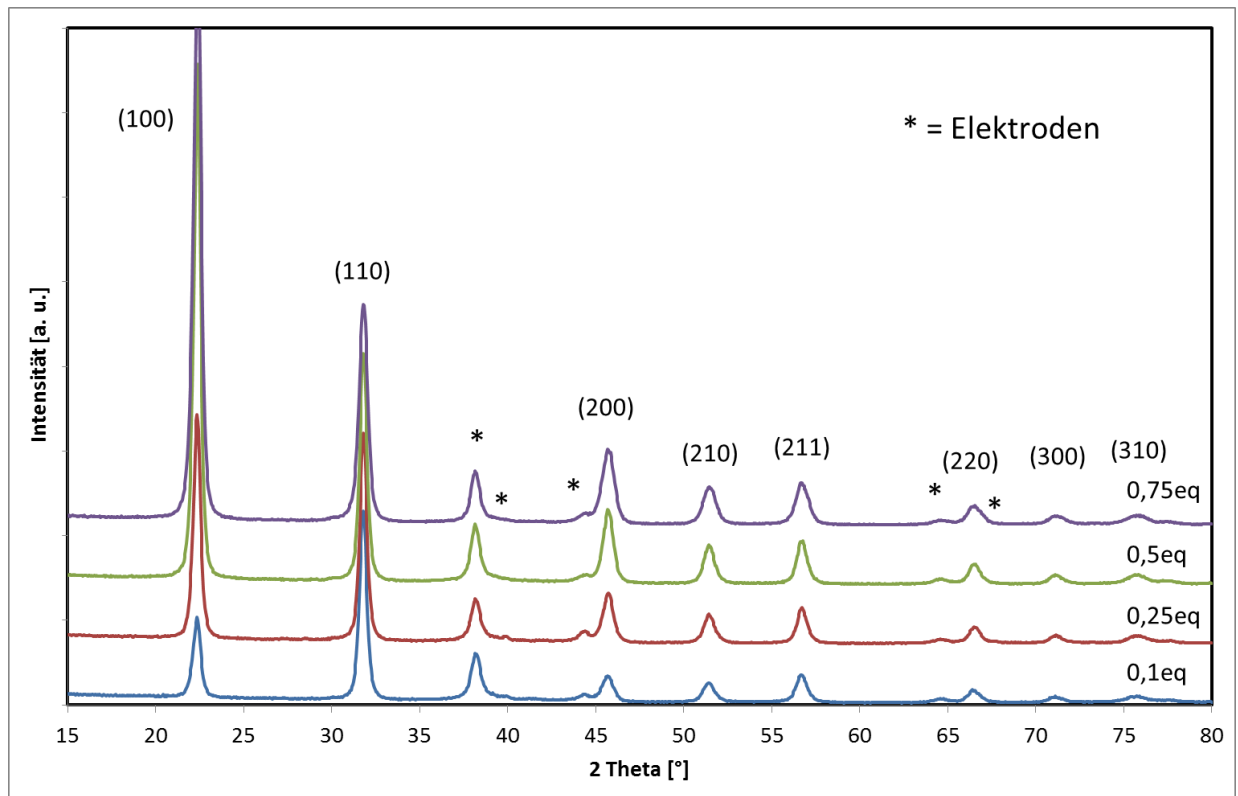


Abbildung 4.1.4-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenem PVP Gehalt.

Die pseudokubisch indizierten Diffraktogramme der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit verschiedenen PVP Gehalten sind in Abbildung 4.1.4-2 dargestellt. Auch bei diesen Proben sind alle Schichten frei von Fremdphasen. Ebenso zeigt sich bei den essigsäurebasierten KNN-

Schichten eine Tendenz zur (100) Orientierung mit steigendem PVP Gehalt. Die Werte für das Intensitätsverhältnis steigen von 0,5 für die Probe mit 0,1 eq PVP auf 1,7 für die Probe mit 0,5 eq PVP, wie in Tabelle 4.1.4-2 zu sehen ist. Allerdings sinkt der Wert für die Probe mit 0,75 eq PVP wieder auf 0,7. Die Ursache hierfür könnte in der extremen Porosität dieser Probe liegen, die in Abbildung 4.1.4-4 zu erkennen ist. Dieses hohe Maß an Porosität könnte die Kristallisation beeinflusst haben. Für die Gitterkonstante a und die Kristallitgröße t ließen sich für die essigsäurebasierten Schichten ebenfalls kaum Abhängigkeiten vom PVP Gehalt feststellen, wie in Tabelle 4.1.4-2 zu erkennen ist. Die Werte sind vergleichbar mit denen der 1,3-Propandiol basierten Schichten. Wang et al. [52] hingegen ermittelten Kristallitgrößen von ca. 10-12 nm, was etwa halb so groß ist wie die hier gemessenen Werte.

Tabelle 4.1.4-2: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit verschiedenem PVP Gehalt.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
0,1 eq	397,6	20	0,5
0,25 eq	397,4	20	1,1
0,5 eq	397,6	21	1,7
0,75 eq	397,9	19	0,7

Die Tendenz zur zunehmenden (100)- Orientierung mit zunehmendem PVP Gehalt könnte durch eine größere Menge Restkohlenstoff durch das PVP hervorgerufen werden. Wenn dieser Restkohlenstoff mit Einsetzen der Kristallisation verbrennt, steht zusätzliche thermische Energie zur Verfügung. Die (100)-Ebene von KNN-hat die geringste Oberflächenenergie [28]. Daher bilden sich diese bei geringen Temperaturen zuerst. Steht zu Beginn der Kristallisation zusätzliche Energie zur Verfügung können mehr Keime gebildet werden. Diese wachsen dann und führen zu einer (100)-Orientierung. Die Begünstigung der Kristallisation durch Polymerzugabe wurde auch bei Blei basierten ferroelektrischen Schichten festgestellt [101], [102], ebenso auch ein Einfluss auf die Orientierung [103]. Auch Wang et al. stellten bei ihren Untersuchungen an PVP modifizierten KNN-Schichten meist eine (100) Orientierung fest [50], [52].

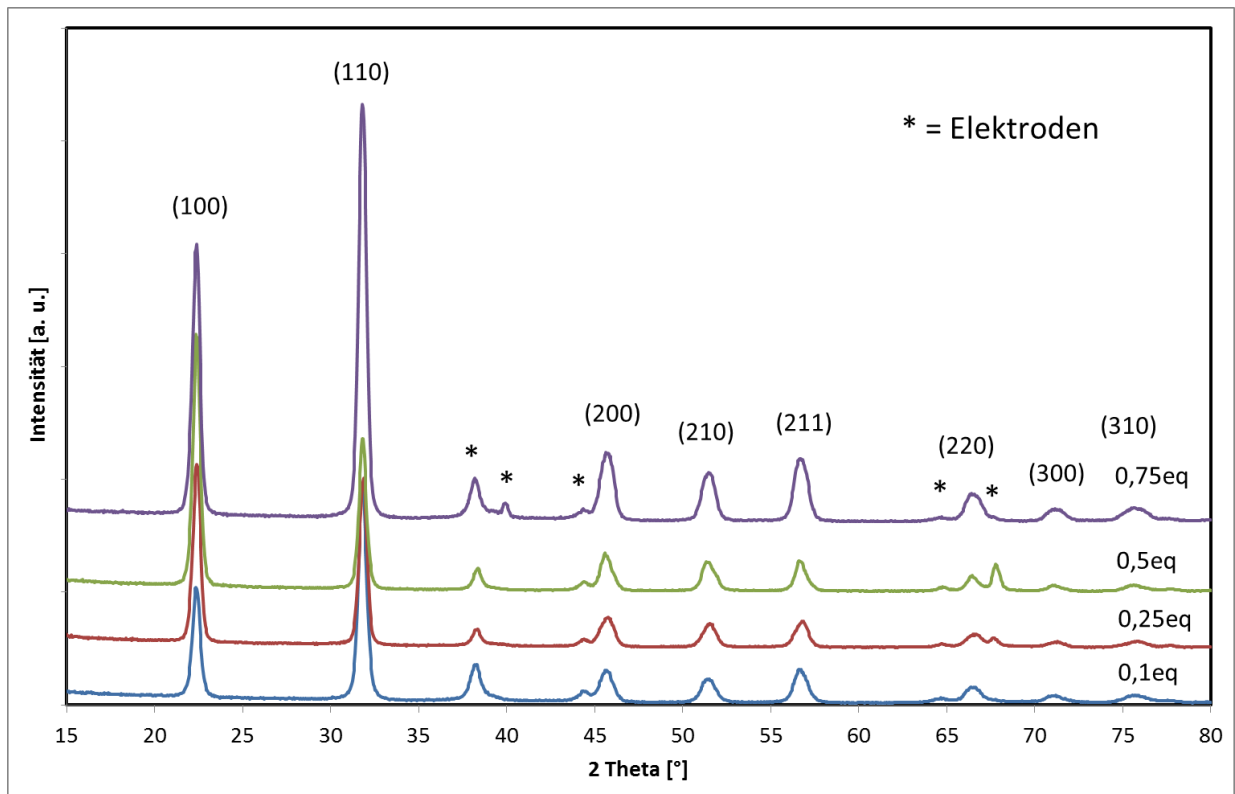


Abbildung 4.1.4-2: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenem PVP Gehalt.

Die REM-Bilder der Oberfläche der 1,3-Propandiol basierten KNN-Schichten sind in Abbildung 4.1.4-3 zu sehen. Bei den Schichten mit 0,1 eq bis 0,5 eq PVP sind keine Poren zu erkennen. Bei der Schicht mit 0,75 eq PVP sind einige Poren vorhanden. Die größere Menge PVP könnte zu einem größeren Gasvolumen während der Temperaturbehandlung geführt haben, das dann die Porosität verursachte. Auch die größere Schichtdicke könnte eine Rolle spielen, da die entstehenden Gase einen weiteren Weg zurücklegen müssen. Bei den Proben von Wang et al. [50], [53] zeigten sich ebenfalls bei einigen Proben Poren und eine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Ein Einfluss des PVP Gehaltes auf die Korngröße konnte nicht festgestellt werden. Es sind keine signifikanten Unterschiede der Korngröße zu den Schichten mit unterschiedlichem Alkalimetallüberschuss zu erkennen. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den REM-Aufnahmen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis in Abbildung 4.1.4-4. Auch hier sind die Schichten mit 0,1 eq bis 0,5 eq PVP frei von Poren, wohingegen die Probe mit 0,75 eq PVP eine extreme Porosität aufweist. Bei diesem Ausmaß der Porosität kann schon fast von einer

schwammartigen Struktur gesprochen werden. Mögliche Ursachen für die extreme Porosität könnten Unterschiede in der Reaktion von Essigsäure und PVP im Vergleich zu 1,3-Propandiol sein oder auch die nochmal 20 % höhere Schichtdicke der essigsäurebasierten Probe. Auch bei den Schichten auf Essigsäurebasis ist kein Einfluss des PVP auf die Korngröße sichtbar.

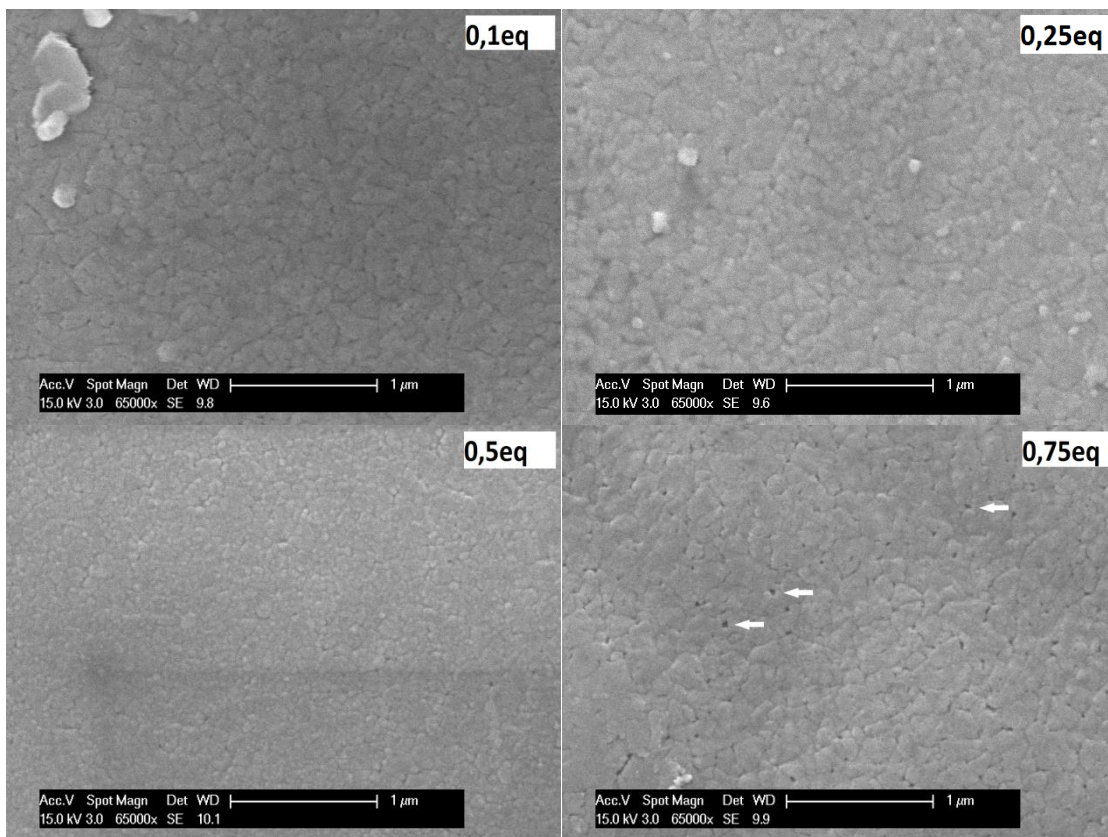


Abbildung 4.1.4-3: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichem PVP Gehalt (Einige Poren sind markiert).

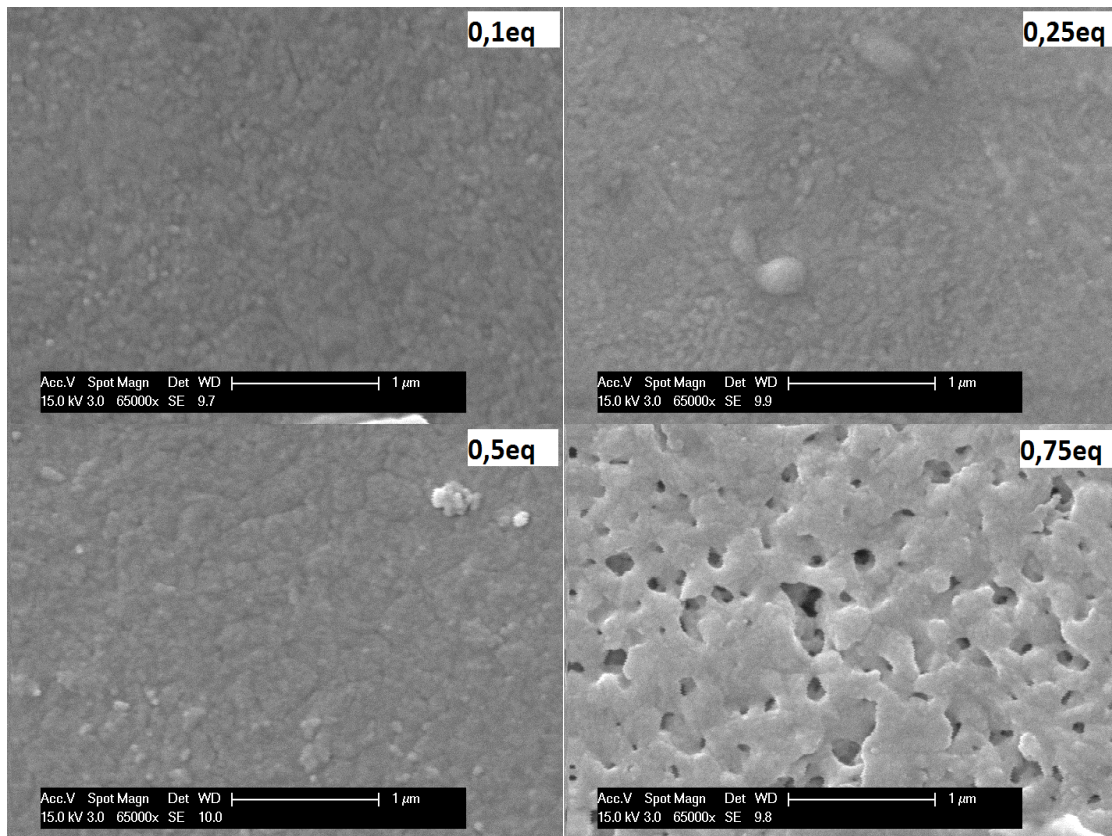


Abbildung 4.1.4-4: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichem PVP Gehalt.

Die Ergebnisse der Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen PVP Gehalten sind in Abbildung 4.1.4-5 gezeigt. Die vollständigen Leckstromkurven sind im Anhang zu finden. Es zeigt sich, dass der Leckstrom mit zunehmendem PVP Gehalt anstieg. Die Probe mit 0,75 eq PVP hat über den gesamten Bereich der Feldstärken den höchsten Leckstrom. Dieser beginnt bei 10^{-6} A/cm² und steigt dann rasch auf $3,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² bei 20 kV/cm an. Die Leckstromkurven der Schichten mit 0,5 eq und 0,25 eq PVP beginnen ebenfalls bei etwa 10^{-6} A/cm² und steigen dann auf $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² bei 20 kV/cm an. Die Probe mit 0,1 eq PVP zeigt zu Beginn der Messung ebenfalls einen Leckstrom von 10^{-6} A/cm². Dieser steigt mit Erhöhung der Feldstärke aber deutlich langsamer an als bei den übrigen Proben auf $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm² bei 20 kV/cm. Der Leckstrom steigt bis 100 kV/cm nur langsam auf $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² an und erhöht sich dann gleichmäßig auf 10^{-3} A/cm² bei etwa 150 kV/cm und 10^{-2} A/cm² bei etwa 200 kV/cm. Ab etwa 60 kV/cm ist der Verlauf des Leckstromes der Proben mit 0,75 eq und 0,5 eq PVP fast identisch. Das zeigt sich auch an den fast gleichen Stromdichtewerten in Abbildung 4.1.4-5. Der Leckstrom steigt auf 1 A/cm²

bei etwa 150 kV/cm und weiter auf 4 A/cm² bei 200 kV/cm. Der Verlauf der Leckstromkurve der Schicht mit 0,25 eq PVP ist dem der beiden mit 0,5 eq und 0,75 eq sehr ähnlich mit etwa einer Größenordnung geringeren Werten. Die Leckstromwerte der Probe mit 0,1 eq PVP sind vergleichbar mit denen der Probe mit 20 % Alkalimetallüberschuss, wie der Vergleich mit Kapitel 4.1.2 zeigt, wobei die Probe aus Kapitel 4.1.2 bis 60 kV/cm einen etwa eine Größenordnung geringeren Leckstrom aufwies. Es konnte folglich keine Verbesserung der Leckstromeigenschaften durch die PVP Zugabe für die 1,3-Propandiol basierten Proben erreicht werden. Dies zeigte sich auch bei der Hysteresemessung in Abbildung 4.1.4-6. Die Hysteresekurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, wobei die Probe mit 0,1 eq PVP etwas höhere Polarisationswerte aufweist.

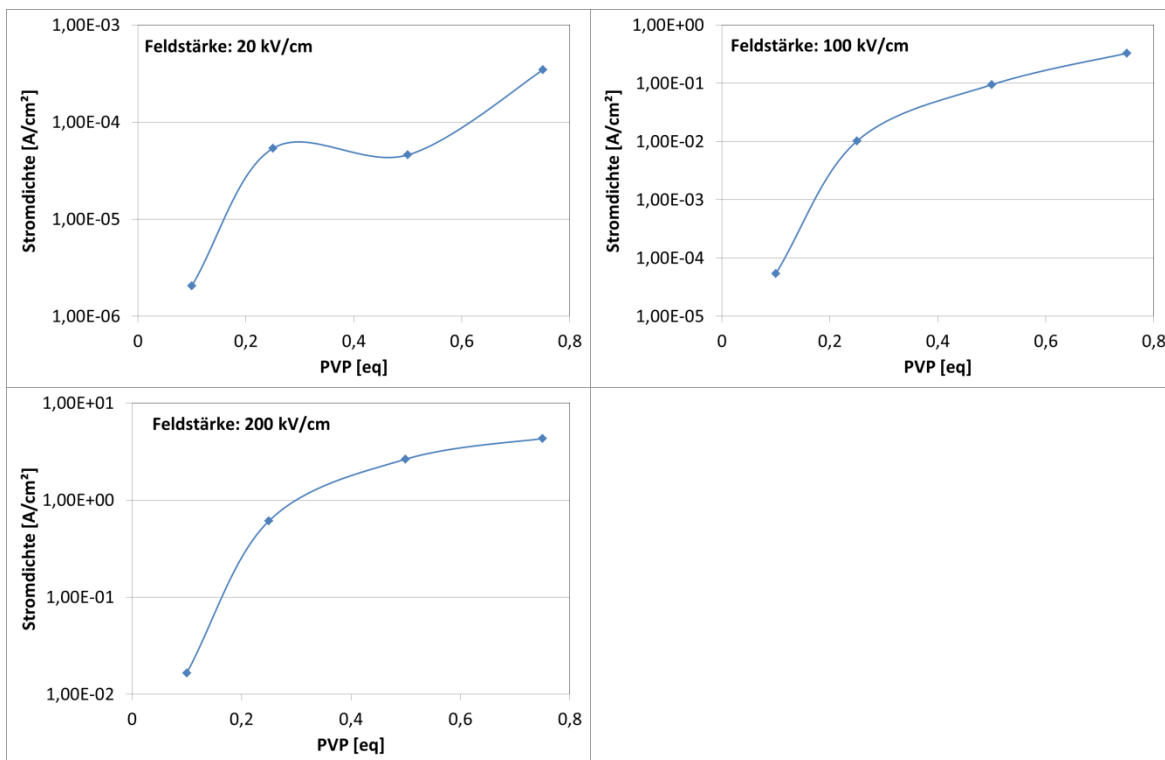


Abbildung 4.1.4-5: Ergebnisse der Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit 0,1 eq bis 0,75 eq PVP auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

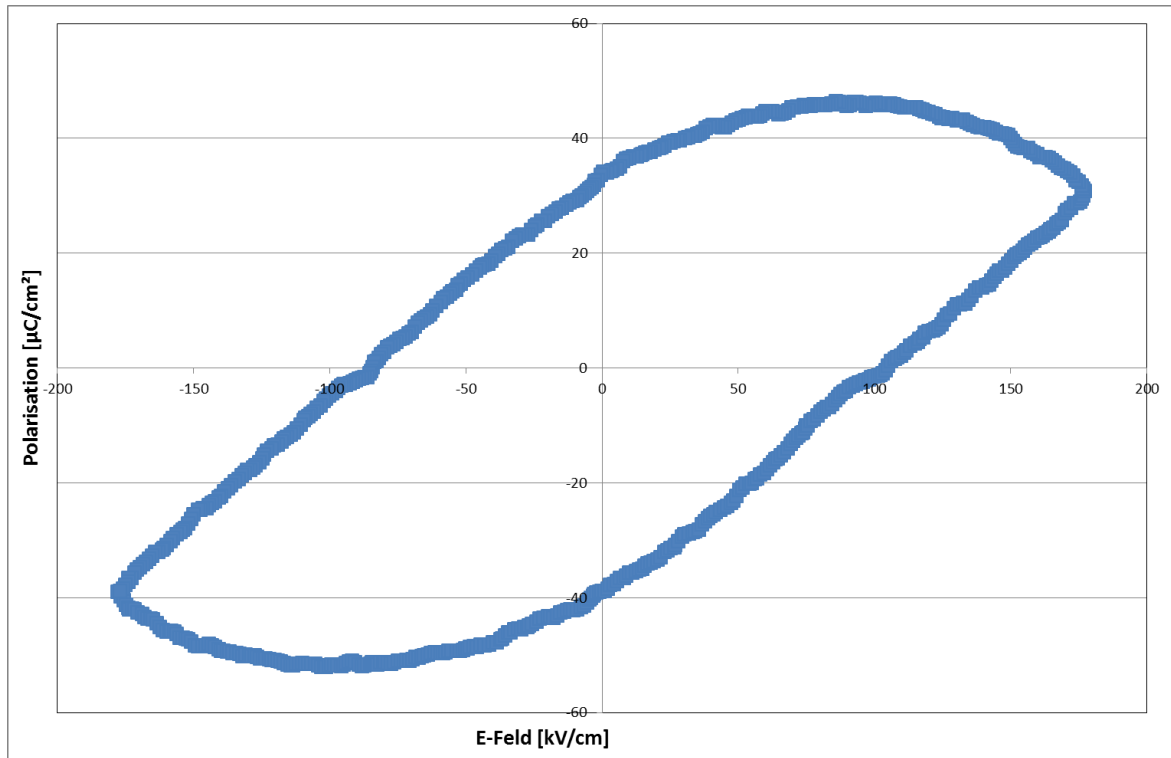


Abbildung 4.1.4-6: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit 0,1 eq PVP auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Die Ergebnisse der Leckstrommessungen der essigsäurebasierten KNN-Schichten in Abbildung 4.1.4-7 zeigen ähnliche Tendenzen wie die 1,3-Propandiol basierten Schichten (vollständige Leckstromkurven im Anhang). Der Leckstrom nimmt mit steigendem PVP Gehalt zu. Die Probe mit 0,75 eq PVP hat über den gesamten Messbereich den höchsten Leckstrom. Der Anfangswert ist mit 10^{-5} A/cm² etwa eine Größenordnung höher als bei der 1,3-Propandiol Probe. Der Unterschied ist relativ gering in Anbetracht der Porosität der Schicht, die auf den REM-Aufnahmen zu erkennen ist. Bei Erhöhung der Feldstärke steigt der Leckstrom schnell auf $7 \cdot 10^{-3}$ A/cm² bei 20 kV/cm an. Die Leckstromkurven der Schichten mit 0,5 eq und 0,25 eq PVP haben einen fast identischen Verlauf, was sich auch an den ähnlichen Stromdichtewerten in Abbildung 4.1.4-7 zeigt. Beide Messungen beginnen bei 10^{-6} A/cm² und steigen dann auf etwa 10^{-4} A/cm² bei 20 kV/cm an. Im weiteren Verlauf der Messung hat die Probe mit 0,25 eq PVP einen etwa eine halbe Größenordnung geringeren Leckstrom von $5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² bei 150 kV/cm und $2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² bei 200 kV/cm. Die Probe mit 0,75 eq PVP hat bei 150 kV/cm einen Leckstrom von $3 \cdot 10^{-1}$ A/cm² und bei 200 kV/cm von $5 \cdot 10^{-1}$ A/cm². Die Leckstromwerte für hohe Feldstärken liegen bei den Essigsäure Proben mit 0,75 eq, 0,5 eq und 0,25 eq PVP

unterhalb der vergleichbaren Proben auf 1,3-Propandiol Basis, wobei es bei geringen Feldstärken genau umgekehrt ist. Die Leckstrommessung der essigsäurebasierten Probe mit 0,1 eq PVP beginnt knapp oberhalb von 10^{-6} A/cm², steigt dann auf 10^{-5} A/cm² bei 20 kV/cm und weiter auf $5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² bei 150 kV/cm und $2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² bei 200 kV/cm. Diese Werte liegen über den gesamten Feldstärkenbereich oberhalb derer der 1,3-Propandiol Probe mit 0,1 eq PVP. Der Vergleich der essigsäurebasierten Probe mit 0,1 eq PVP mit der essigsäurebasierten Probe mit 20 % Alkalimetallüberschuss aus Kapitel 4.1.2 zeigt, dass die Probe mit PVP über den gesamten Messbereich einen höheren Leckstrom hat. Die Hysteresemessung der Probe auf Essigsäurebasis in Abbildung 4.1.4-8 zeigt geringere Polarisationswerte als die Probe auf 1,3-Propandiol Basis in Abbildung 4.1.4-6. Beide haben eine rundliche Form und erreichen keine Sättigung der Polarisation. Bei den Untersuchungen von Wang et al. [50], [52], [53] wurden keine Leckstrommessungen durchgeführt, allerdings Hysteresemessungen. Diese zeigen eine weniger ovale Form, die dem Ideal einer Hysteresese näher kommt und sind bis zu höheren Feldstärken belastbar als bei den hier gezeigten Schichten. Die Ursache hierfür könnte in der deutlich höheren Schichtdicke von bis zu mehreren Mikrometern liegen.

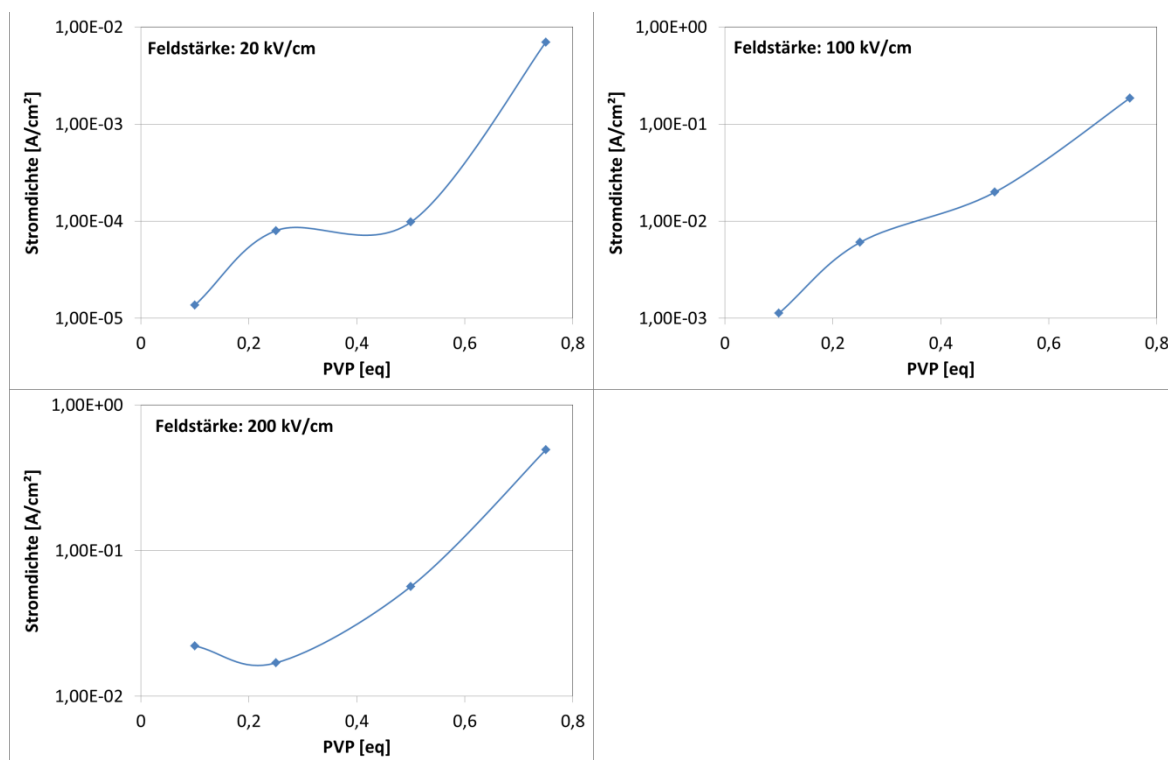


Abbildung 4.1.4-7: Ergebnisse der Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 0,1 eq bis 0,75 eq PVP auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

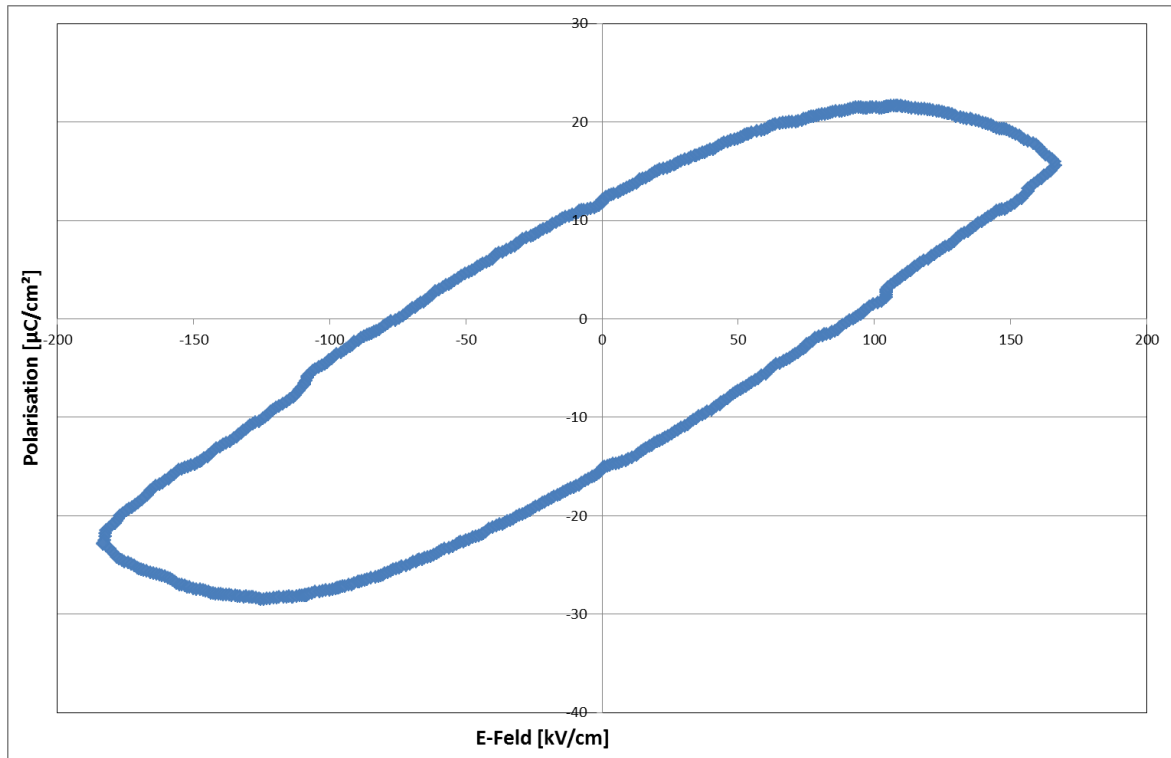


Abbildung 4.1.4-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit 0,1 eq PVP auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Durch die Zugabe von PVP zu den Solen für die KNN-Schichtherstellung ließ sich keine Verbesserung der Eigenschaften erzielen. Die XRD-Messungen ergaben eine zunehmende (100) Orientierung mit zunehmendem PVP Gehalt. Auf die Korngröße, die Gitterkonstante a und die Kristallitgröße t konnte hingegen kein Einfluss festgestellt werden. Hohe PVP Gehalte führten allerdings zu teils starker Porosität der KNN-Schichten. Bei den Leckstrommessungen führten ansteigende PVP Gehalte zu zunehmendem Leckstrom. Bei geringen PVP Gehalten waren die elektrischen Eigenschaften vergleichbar zu denen mit gleichem Alkalimetallüberschuss ohne PVP Zugabe. Insgesamt führte die Zugabe von PVP somit nicht zu einer Verbesserung der Eigenschaften der KNN-Schichten.

4.1.5 Temperaturbehandlung

Bei der Sol-Gel-Schichtherstellung haben Prozess-Parameter wie die Auswahl der Präkursoren oder die Temperaturbehandlung einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der fertigen Schicht [45]. Sie beeinflussen die Phasenzusammensetzung, die Mikrostruktur sowie auch die elektrischen Eigenschaften der Schicht [45]. In der Literatur findet man, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, Untersuchungen zu verschiedenen Parametern von Temperaturprogrammen wie der Pyrolysetemperatur [52] oder der Kalzinierungstemperatur [29]. In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen verschiedener Kalzinierungstemperaturen und eines Anlasssschrittes auf die Eigenschaften der KNN-Schichten untersucht werden. Dazu wurden zuerst Schichten bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen von 600 °C bis 750 °C hergestellt. In einem zweiten Teil wurde ein Anlassschritt für 15 min. bei 600 °C bis 700 °C getestet. Eine Übersicht über den genauen Ablauf der Temperaturprogramme gibt Tabelle 4.1.5-1. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits in [104], [105] veröffentlicht.

Tabelle 4.1.5-1: Details der Temperaturprogramme der KNN-Schichten mit und ohne Anlassschritt.

Probe	Pyrolyse nach jeder Lage für 1 min. (°C)	Kalzinierung nach jeder Lage für 2 min. (°C)	Anlassschritt für 15 min. (°C)
600	360	600	–
650	360	650	–
700	360	700	–
750	360	750	–
550/650	360	550	650
600/600	360	600	600
600/650	360	600	650
600/700	360	600	700

Die Röntgenmessungen zur strukturellen Charakterisierung der Proben auf 1,3-Propanediol Basis, kalziniert bei 600 °C bis 750 °C nach jeder Lage, zeigt Abbildung 4.1.5-1. Alle KNN-Schichten kristallisierten unabhängig von der Kalzinierungstemperatur in der pseudokubischen Perowskitstruktur von KNN ohne Fremdphasen. Wie zuvor schon beschrieben, ist für KNN-Pulver in der Regel der (110) Reflex der intensitätsstärkste und das Intensitätsverhältnis von (100)/(110) ist ungefähr 0,6 [50]. Im Gegensatz dazu ist hier bei allen Schichten der (100) Reflex der intensitätsstärkste. Das Intensitätsverhältnis reicht von 1,6 für die 600 °C Probe bis 3,8 für die 650 °C Probe, wie aus Tabelle 4.1.5-2 zu entnehmen ist. Damit zeigen alle Schichten eine mehr oder weniger ausgeprägte (100) Orientierung, jedoch keine deutliche Textur wie in [30]. Der Grad der (100) Orientierung ist bei der Probe 650 am höchsten. Die Probe 700 zeigt ähnliche Werte, wohingegen die Proben 600 und 750 geringere Werte aufweisen, wie in Tabelle 4.1.5-2 zu sehen. Die Gitterkonstante, die aus den Röntgenmessungen errechnet wurde, zeigt nur eine geringe Schwankungsbreite und keine klare Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Sie variiert von 396,3 pm für die Probe 700 bis 397,9 pm für die Probe 750, wie in Tabelle 4.1.5-2 zu sehen ist. Diese Werte sind etwas kleiner als die 399 pm für eine Bulkkeramik [23] und dicht an den 397,9 pm der PDF card 04-007-9790 für eine Pulverprobe. Die Werte sind auch vergleichbar zu denen, die in den Kapiteln zuvor ermittelt wurden. Die unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen zeigen auch keinen deutlichen Einfluss auf die Kristallitgröße, die zwischen 17 nm für die Probe 600 und 21 nm für die Probe 750 liegt. Die Werte sind etwas größer als die 9,5-12,2 nm, die von Wang et al. [52] ermittelt wurden, aber deutlich kleiner als die 50 und 90 nm, die von Kupec et al. [36] ermittelt wurden. Die verschiedenen Kalzinierungstemperaturen haben nur einen geringen Einfluss auf die Orientierung der Schicht. Alle Proben zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte (100) Orientierung. Auf die Kristallitgröße und den Gitterparameter war für die Kalzinierungstemperaturen fast keine Auswirkung feststellbar.

Tabelle 4.1.5-2: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
600	396,9	17	1,6
650	396,9	20	3,8
700	396,3	19	3,6
750	397,9	21	2,2

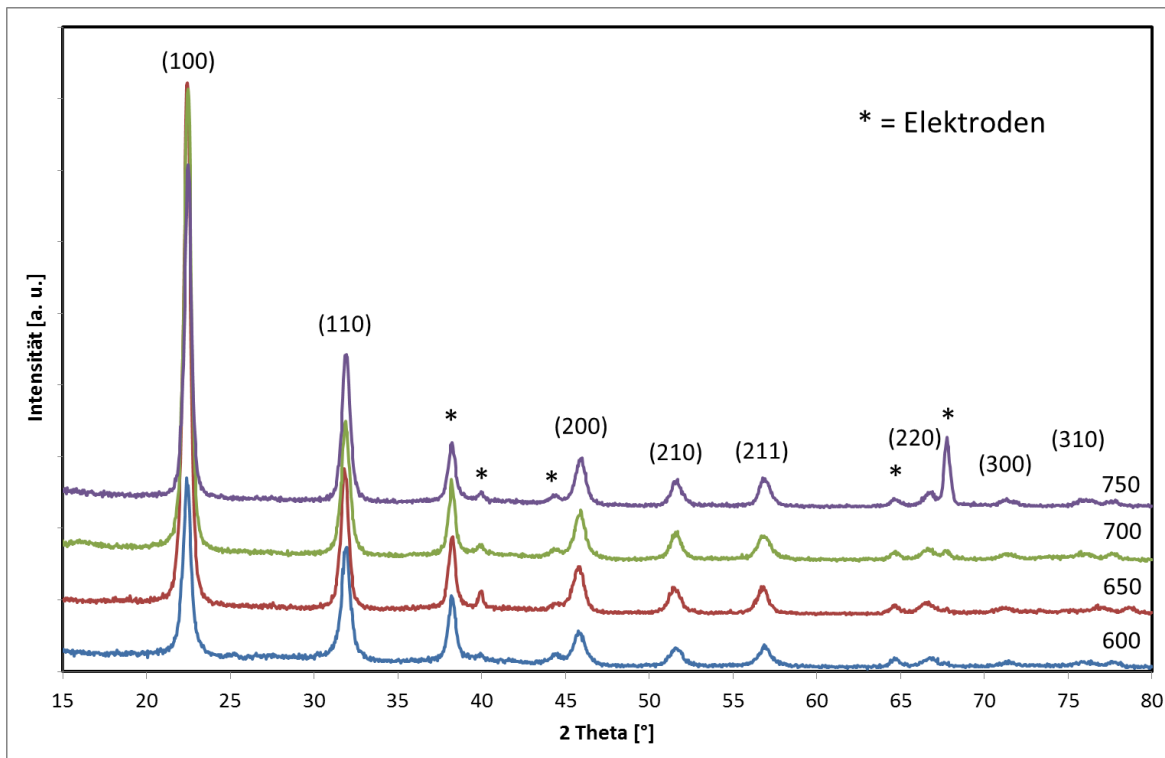


Abbildung 4.1.5-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

Die Diffraktogramme für die 1,3-Propandiol basierten KNN-Schichten mit Anlssschrift zeigt Abbildung 4.1.5-2. Alle Schichten kristallisieren in der pseudokubischen Perowskitphase von KNN ohne Fremdphasen. Auch für die Schichten mit Anlssschrift ist der (100) Reflex bei allen Proben der intensitätsstärkste, wie in Abbildung 4.1.5-2 zu sehen. Die Werte des

Intensitätsverhältnisses (100)/(110) reichen von 0,9 für die Probe 550/650 bis 1,8 für die Probe 600/650. Die Probe 550/650 hat ein Intensitätsverhältnis annähernd wie bei Pulverproben. Die anderen Schichten mit Anlassschritt zeigen eine schwache (100) Orientierung, allerdings schwächer ausgeprägt als bei den Schichten ohne Anlassschritt. Die Ursache hierfür könnte mehr thermische Energie sein, die die energetisch ungünstigeren (110) Ebenen verstärkt wachsen lässt. Die Werte des Gitterparameters a variieren nur geringfügig von 396 pm bis 397,2 pm, wie in Tabelle 4.1.5-3 zu erkennen ist. Die Werte sind vergleichbar mit denen der Schichten ohne Anlassschritt. Es ist kein signifikanter Einfluss der Anlassstemperatur, wie auch des Anlassschrittes selbst, erkennbar. Bei der Kristallitgröße zeigen die Proben, die bei 600 °C kalziniert wurden, alle ähnliche Werte. Es lässt sich keine Auswirkung des Anlassschrittes feststellen, die Werte sind mit den Werten der Proben ohne Anlassschritt vergleichbar. Nur die Probe, die bei 550 °C kalziniert wurde, zeigt mit 14 nm eine etwas kleinere Kristallitgröße, wie Tabelle 4.1.5-3 zu entnehmen ist. Der einzig feststellbare Einfluss des Anlassschrittes auf die Kristallstruktur der KNN-Schichten ist die Reduzierung der (100) Orientierung. Die (100) Ebene in KNN hat die geringste Oberflächenenergie. Daher begünstigen geringere Temperaturen oder kürzere Zeiten eine (100) Orientierung. Bei höheren Temperaturen oder längeren Zeiten können auch Ebenen mit höherer Oberflächenenergie wachsen und die (100) Orientierung nimmt ab.

Tabelle 4.1.5-3: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
550/650	397,2	14	0,9
600/600	397,2	18	1,8
600/650	397,2	19	1,8
600/700	396	20	1,4

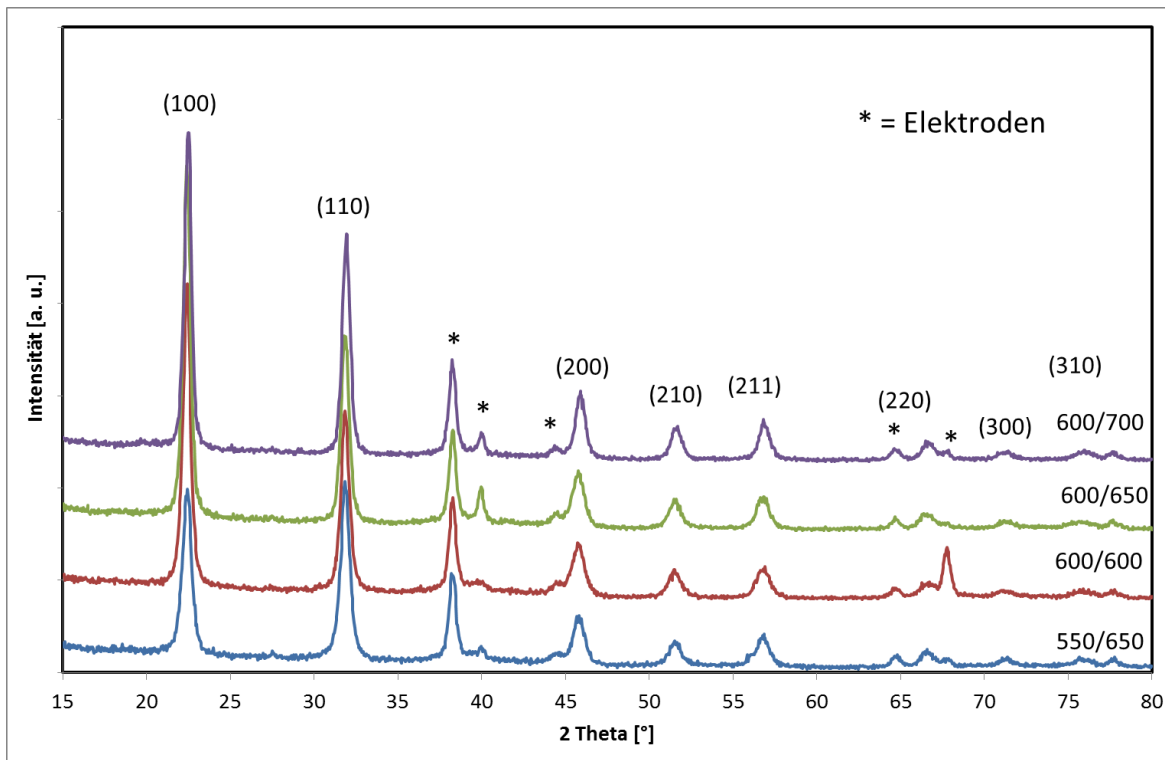


Abbildung 4.1.5-2: : Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Anlassschritt.

Abbildung 4.1.5-3 zeigt die REM-Aufnahmen der KNN-Schichten mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen von 600 °C bis 750 °C nach jeder Lage. Alle Schichten sind frei von Rissen, jedoch zeigen die Proben 600 und 700 einige kleine Poren an der Oberfläche. Die Probe 650 weist einige größere Poren auf, wohingegen die Probe 750 porenfrei ist. Die Körner sind bei allen Proben recht klein und schwer zu erkennen. Es ist keine signifikante Änderung der Korngröße aufgrund der unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen erkennbar. Die Korngröße dürfte etwas größer sein als die 50 nm aus [43], aber deutlich geringer als die 160 bis 250 nm aus [30]. Die REM-Aufnahmen der 1,3-Propandiol Proben mit Anlassschritt sind in Abbildung 4.1.5-4 zu sehen. Die Schichten mit Anlassschritt sind alle riss- und porenfrei. Die Körner sind bei diesen Proben etwas größer und damit besser zu erkennen als bei den Proben ohne Anlassschritt. Außerdem haben die Proben, die bei 600 °C kalziniert wurden, größere Körner als die Probe, die bei 550 °C kalziniert wurde. Eventuell ist das Verschwinden der Poren auf die gesteigerte Korngröße zurückzuführen. Sowohl bei den Schichten mit Anlassschritt wie auch bei den Schichten ohne diesen bestehen die Körner aus mehreren Kristalliten.

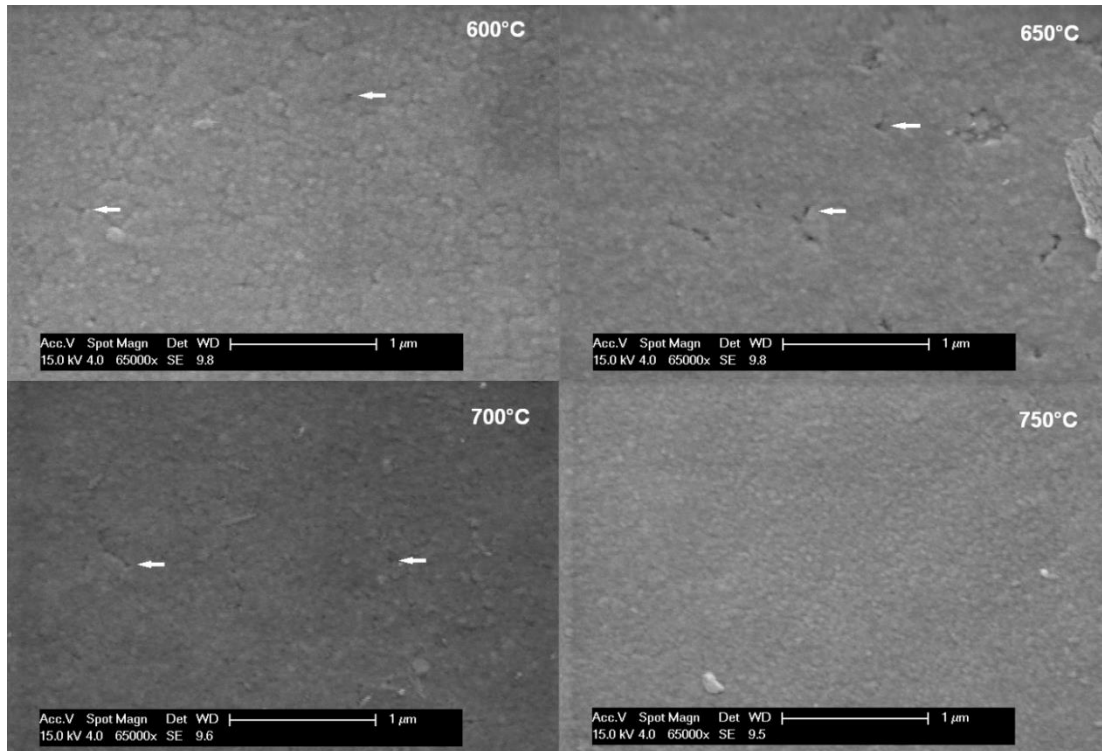


Abbildung 4.1.5-3: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen (Einige Poren sind markiert).

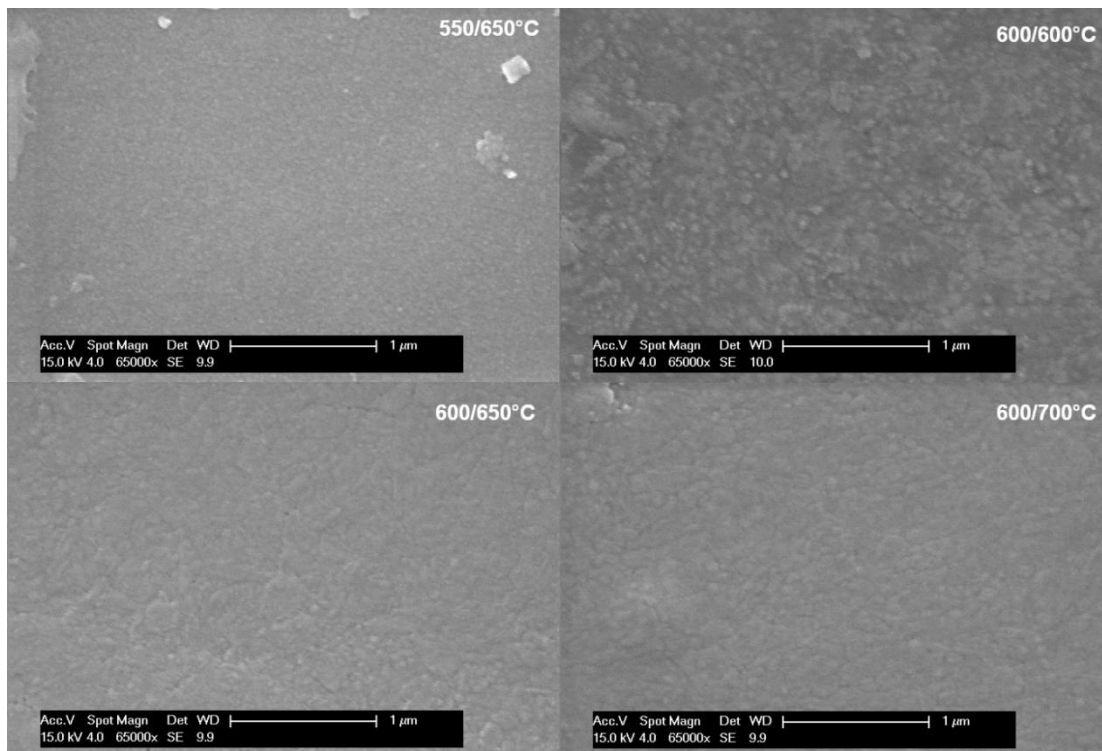


Abbildung 4.1.5-4: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlansschritt.

Die zur Untersuchung des Isolationsverhaltens durchgeführten Leckstrommessungen der 1,3-Propandiol basierten KNN-Schichten mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen zeigt Abbildung 4.1.5-5. Bei geringen Feldstärken bis 20 kV/cm haben die Proben 700 und 750 den geringsten Leckstrom mit 10^{-7} bis 10^{-8} A/cm². Die Proben 600 und 650 zeigen dagegen Leckströme von 10^{-6} bis 10^{-7} A/cm². Bei Erhöhung der Feldstärke auf 50 kV/cm hat die Probe 700 den geringsten Leckstrom mit 10^{-7} A/cm². Die Kurven der Proben 650 und 750 schneiden sich bei $6 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Bei einem elektrischen Feld von 100 kV/cm weist die Probe 600 den geringsten Leckstrom mit $3,5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² auf und die Proben 650 und 700 liegen dicht beisammen bei einer Stromdichte von $2 \cdot 10^{-5}$ A/cm² bzw. $1,4 \cdot 10^{-5}$ A/cm². Die Probe 750 hat den höchsten Strom mit $4 \cdot 10^{-3}$ A/cm². Bei weiterer Steigerung der Feldstärke auf 200 kV/cm kommen die Kurven der Proben 600 und 650 dichter zusammen und konvergieren schließlich bei 200 kV/cm mit einem Leckstrom von $1,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Die Stromdichte der Probe 700 ist etwas höher mit $1 \cdot 10^{-3}$ A/cm² bei 200 kV/cm. Die Probe 750 hat hier ebenfalls den höchsten Leckstrom mit $2,4$ A/cm² bei 200 kV/cm.

Niedrige Kalzinierungstemperaturen führen zu niedrigen Leckströmen bei hohen Feldstärken, wohingegen hohe Kalzinierungstemperaturen niedrige Leckströme bei niedrigen Feldstärken erzeugen. Um beide Vorteile zu kombinieren, wurde eine Kalzination bei 600 °C mit einem Anlassschritt bei 600 °C bis 700 °C kombiniert. Zusätzlich wurde noch eine Probe mit einer Kalzinierung bei 550 °C nach jeder Lage und einem Anlassschritt bei 650 °C für 15 min. untersucht. Die Kalzinierung bei 550 °C wurde bei den Einschrittemperaturprogrammen nicht verwendet, da diese nur zu amorphen Schichten führte.

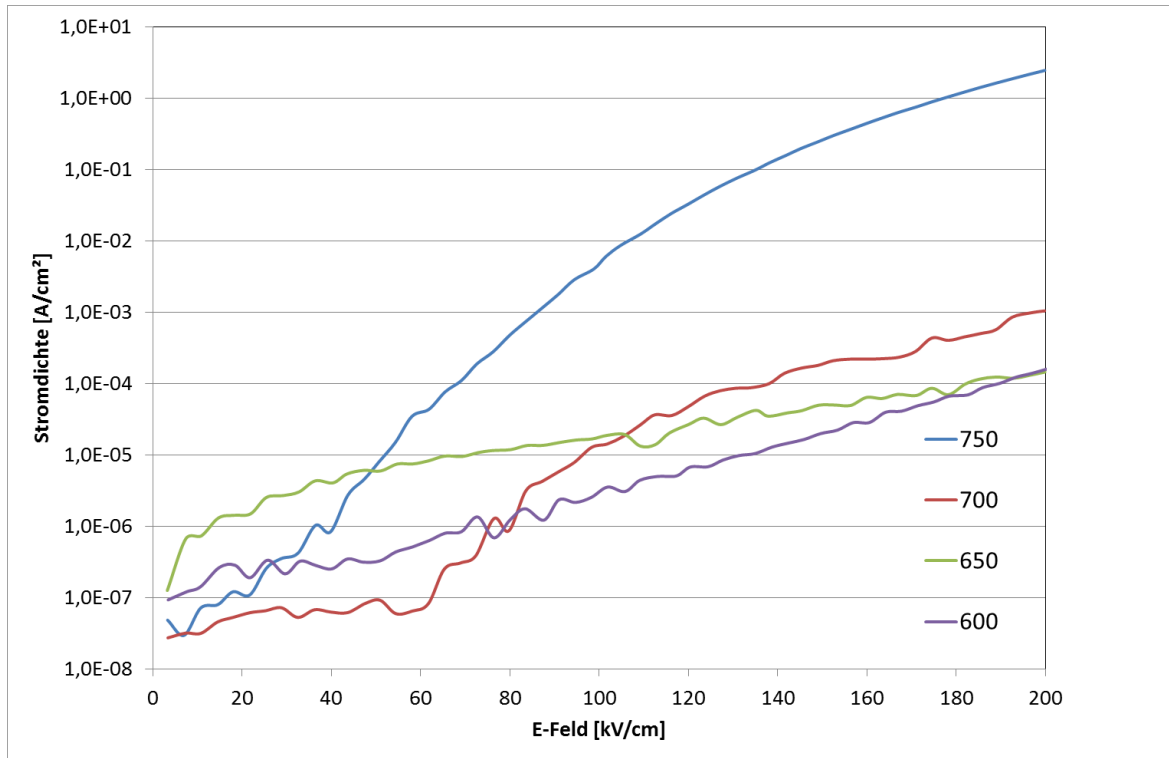


Abbildung 4.1.5-5: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

Die Leckstrommessungen der Proben mit Anlassschritt sind in Abbildung 4.1.5-6 dargestellt. Im Bereich geringer Feldstärken bis 50 kV/cm sind die Stromdichten der Proben 550/650, 600/600 und 600/650 dicht zusammen bei etwa $1 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Die Probe 600/700 hat in diesem Bereich klar die geringste Stromdichte mit $1 \cdot 10^{-7}$ A/cm². Die Schichten 550/650, 600/600 und 600/650 zeigen über den gesamten Feldstärkenbereich einen ähnlichen Verlauf des Leckstromes. Die Probe 600/700 hingegen weist ab etwa 70 kV/cm einen starken Anstieg des Leckstroms auf $4 \cdot 10^{-1}$ A/cm² bei 200 kV/cm auf. Der Leckstrom der Proben 550/650, 600/600 und 600/650 steigt im Gegensatz dazu mit steigender Feldstärke nur langsam an auf $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² bei 150 kV/cm. Bei 200 kV/cm hat die Probe 600/650 die geringste Stromdichte mit $1 \cdot 10^{-4}$ A/cm², wohingegen die Proben 550/650 und 600/600 höhere Stromdichten von $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² und $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² haben. Die Temperatur des Anlassschritts scheint kaum einen Einfluss auf das Leckstromverhalten zu haben, solange sie unter 650 °C bleibt. Höhere Temperaturen begünstigen wohl die Volatilität von Natrium und Kalium oder beeinträchtigen das Substrat. Der Anlassschritt selbst reduziert den Leckstrom nicht, wie der Vergleich der Probe 600 mit den Proben mit Anlassschritt zeigt.

Tanaka et al. [32] und Ahn et al. [33] veröffentlichten Stromdichten von 10^{-6} bis 10^{-5} A/cm bei 50-60 kV/cm. Diese Werte sind vergleichbar mit den in dieser Messreihe gezeigten Schichten 650, 550/650, 600/600 und 600/650 aber höher als bei den Schichten 600, 700 und 600/700 mit 10^{-7} bis 10^{-6} A/cm² bei vergleichbarer Feldstärke. Ein Leckstrom von 10^{-7} A/cm² bei 50 kV/cm wurde von Nakashima et al. [26] gemessen. Dies ist etwas niedriger als die Proben 600, 700 und 600/700 bei vergleichbarem Feld zeigten. Für ein elektrisches Feld von 150 kV/cm gaben Nakashima et al. [26] einen Leckstrom von 10^{-5} A/cm² für die bessere Probe und 10^{-3} A/cm² für die schwächere Probe an. Die Stromdichten der hier gezeigten Proben liegen zwischen diesen Werten. Die Proben 600, 650, 550/650, 600/600 und 600/650 haben einen etwas höheren Leckstrom als 10^{-5} A/cm². Er ist aber klar geringer als 10^{-3} A/cm² wie in den Abbildungen 4.1.5-5 und 4.1.5-6 zu sehen ist.

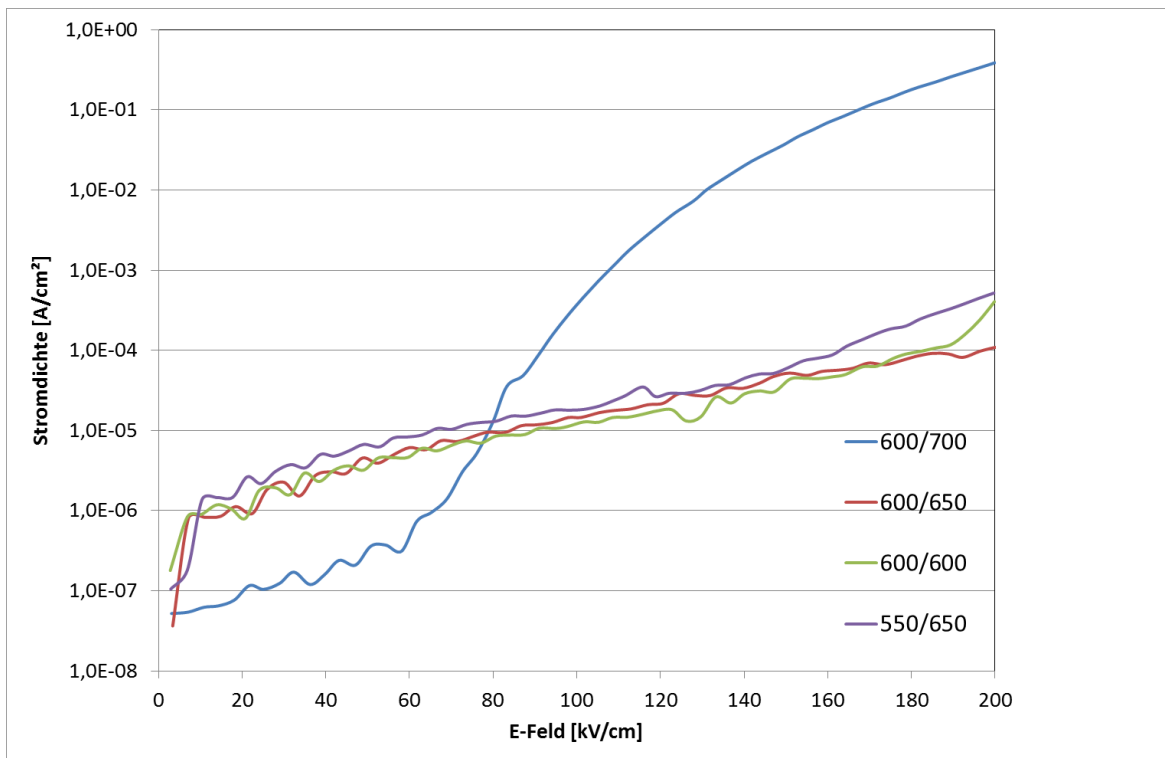


Abbildung 4.1.5-6: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

Die Hysteresemessungen der Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen zeigt Abbildung 4.1.5-7. Die korrespondierenden Werte der remanenten Polarisation $2 P_r$ und der Koerzitivfeldstärke $2 E_c$ sind in Tabelle 4.1.5-4 angegeben. Die Schichten 600, 650 und 700 zeigen eine hystereseartig geformte Kurve, wohingegen die Schicht 750 eine sehr rundliche Form aufweist. Dies ist durch den hohen

Leckstrom bedingt, der in Abbildung 4.1.5-5 zu erkennen ist. Wegen der hohen Stromdichte wird bei der Hysteresemessung nicht nur die Ladung aufgrund der Polarisation erfasst, sondern auch die Ladung, die wegen des Stroms generiert wird. Dies führt zu einer Verfälschung der Polarisationswerte zu zu hohen Werten. Die 2 P_r Werte reichen von $17,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Probe 600 bis $4,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Probe 700. Eine ansteigende Kalzinierungstemperatur führt zu einer sinkenden remanenten Polarisation. Die Werte für die Koerzitivfeldstärke $2 E_c$ reichen von $200 \text{ kV}/\text{cm}$ für die Probe 600 bis $115 \text{ kV}/\text{cm}$ für die Probe 700. Hier ist ebenfalls, wie für die remanente Polarisation, eine Verringerung mit steigender Kalzinierungstemperatur feststellbar. Es lässt sich somit eine klare Abhängigkeit der remanenten Polarisation wie auch der Koerzitivfeldstärke von der Kalzinierungstemperatur feststellen.

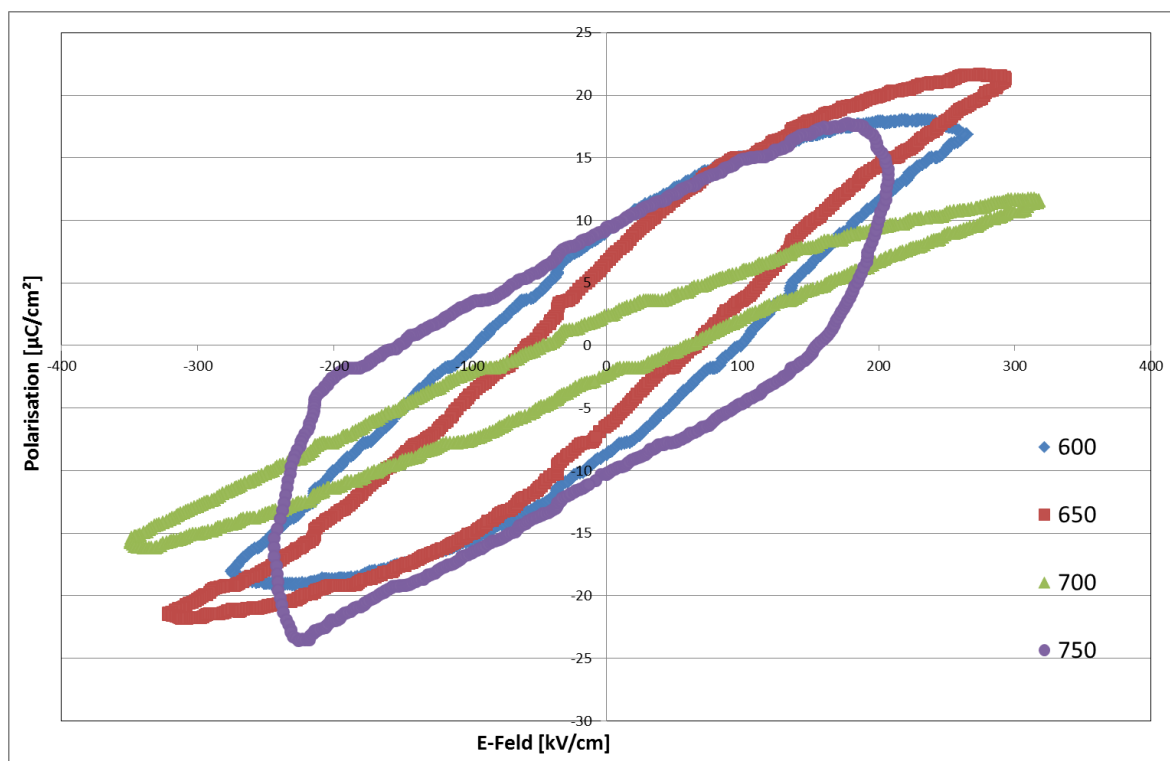


Abbildung 4.1.5-7: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen auf einem Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Tabelle 4.1.5-4: Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit und ohne Anlassschritt, bestimmt aus den Hysteresemessungen.

Probe	$2 P_r [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$2 E_c [\text{kV}/\text{cm}]$
600	17,8	200
650	13	130
700	4,8	115
550/650	26,6	214
600/600	18,2	233
600/650	17,8	157

Abbildung 4.1.5-8 zeigt die Hysteresemessungen der KNN-Schichten mit Anlassschritt. Die $2 P_r$ und $2 E_c$ Werte sind in Tabelle 4.1.5-4 aufgeführt. Die Schichten 550/650, 600/600 und 600/650 zeigen eine gute Hystereseform, die besser ist als bei den Schichten ohne Anlassschritt. Nur die Probe 600/700 zeigt eine sehr runde, nicht hystereseartige Form. Die Ursache hierfür liegt wiederum in der hohen Stromdichte, die in Abbildung 4.1.5-6 ab 80 kV/cm zu erkennen ist. Dies führt auch hier, wie zuvor beschrieben, zu einer Verfälschung der Polarisationswerte. Die KNN-Schichten mit Anlassschritt können höheren elektrischen Feldern standhalten und zeigen höhere $2 P_r$ und $2 E_c$ Werte als die Proben ohne Anlassschritt, wie aus Tabelle 4.1.5-4 ersichtlich ist. So kann für die ferroelektrischen Eigenschaften eine Verbesserung aufgrund des Anlassschrittes festgestellt werden. Die besten Ergebnisse zeigt die Probe 550/650 mit $2 P_r$ von $26,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $2 E_c$ von 214 kV/cm, gefolgt von der Probe 600/600 mit einem etwas höheren $2 E_c$ von 233 kV/cm aber geringerem $2 P_r$ von $18,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Eine geringere Kalzinierungstemperatur (550 °C) und eine geringere Anlasstemperatur verbessern die ferroelektrischen Eigenschaften der KNN-Schichten. Eine remanente Polarisation P_r von $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und ein Koerzitivfeld von 100 kV/cm wurde von Kupec et al. [36] veröffentlicht. Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten der Probe 600/600. Die Probe 550/650 hat einen ähnlichen E_c Wert aber einen höheren P_r Wert. Die KNN-Schicht von Wang et al. [50] zeigte einen P_r Wert von $16,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und einen E_c Wert von 42 kV/cm. Die remanente Polarisation ist etwas höher als bei der Probe 550/650, aber die

Koerzitivfeldstärke ist klar geringer. Eine remanente Polarisation P_r von $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, vergleichbar zur Probe 600/600, wurde von Ahn et al. [33] angegeben, allerdings mit einem geringeren E_c von 35 kV/cm. Lai et al. [43] geben einen hohen P_r Wert von $38,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ kombiniert mit einem niedrigen E_c Wert von 25,2 kV/cm an im Gegensatz zu Yan et al. [45], die einen sehr niedrigen P_r Wert von $3,45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zusammen mit einem sehr hohen E_c Wert von 160 kV/cm gemessen haben. In der Literatur lässt sich eine breite Spanne von Kombinationen von P_r und E_c Werten finden, allerdings keine Kombination eines hohen P_r Wertes mit einem hohen E_c Wert wie bei der neu entwickelten 1,3-Propandiol basierten Probe 550/650. Eine solche Kombination ist beispielsweise für die Verwendung in FeRAMs nützlich aufgrund der hohen Stabilität wegen der hohen Koerzitivfeldstärke und der hohen Polarisierbarkeit aufgrund der hohen remanenten Polarisation.

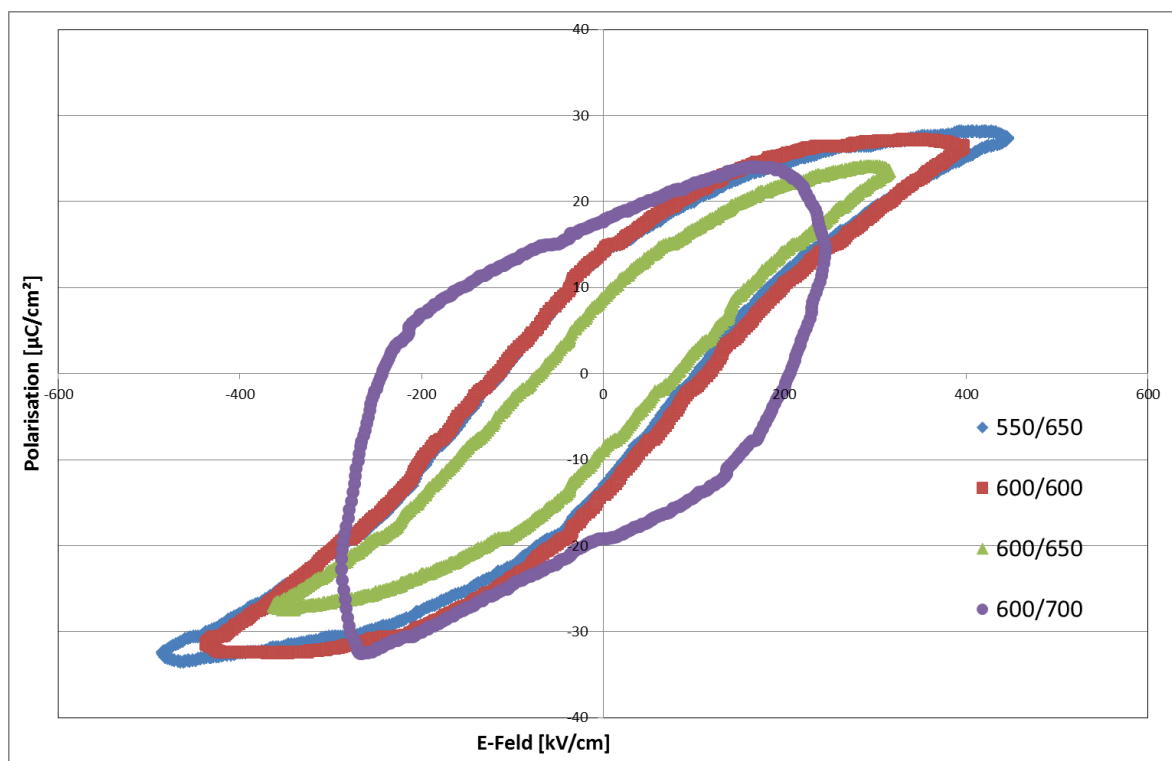


Abbildung 4.1.5-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt auf einem Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Für die essigsäurebasierten Schichten mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen ergaben die Röntgenmessungen ähnliche Ergebnisse wie zuvor bei den 1,3-Propandiol basierten Schichten, wie in Abbildung 4.1.5-9 zu sehen. Auch an dieser Stelle ist keine Abhängigkeit der Gitterkonstanten a von der Kalzinierungstemperatur feststellbar, wie aus Tabelle 4.1.5-5

hervorgeht. Die Kristallitgröße t ist bei den Proben 700 und 750 geringfügig größer als bei den Proben 600 und 650. Die Werte für die Gitterkonstante a bewegen sich mit einem Wert um 397 pm im selben Bereich wie bei den 1,3-Propandiol basierten Schichten. Selbiges gilt für die Kristallitgröße mit Werten von 17 nm bei der Probe 600 bis 22 nm bei der Probe 700. Im Unterschied zu den 1,3-Propandiol basierten Schichten zeigen hier alle Schichten, bis auf die Probe 750, eine Intensitätsverteilung wie bei Pulverproben, wie Tabelle 4.1.5-5 zu entnehmen ist.

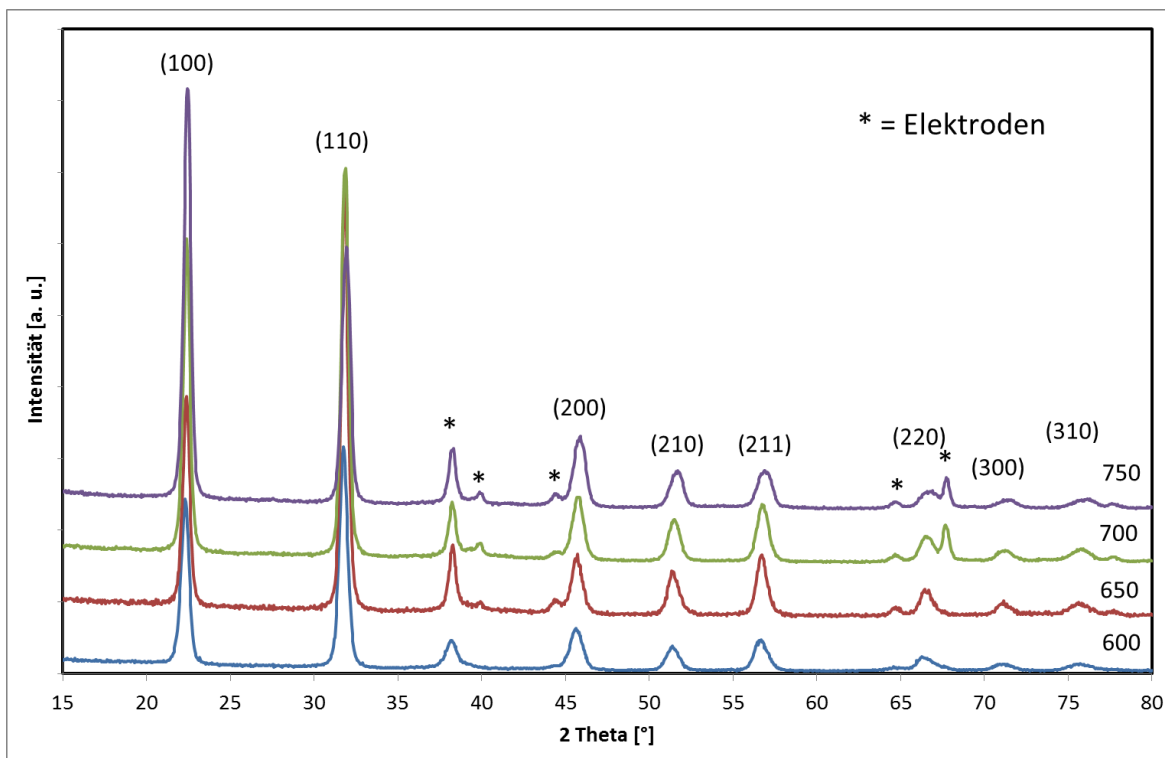


Abbildung 4.1.5-9: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

Tabelle 4.1.5-5: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
600	397,5	17	0,8
650	396,9	17	0,5
700	397,4	22	0,8
750	396,6	21	1,6

Die Diffraktogramme der KNN-Schichten mit thermischer Nachbehandlung auf Essigsäurebasis zeigt Abbildung 4.1.5-10. Es lässt sich kein deutlicher Einfluss des Anlassschrittes auf die Kristallstruktur erkennen. Der Gitterparameter ist bei allen Proben um 397 pm. Die Kristallitgröße variiert nur geringfügig mit Werten von 18 nm (550/650) bis 20 nm (600/700). Die Proben mit Anlassschritt zeigen ebenfalls eine pulverartige Intensitätsverteilung, wie in Tabelle 4.1.5-6 zu sehen ist.

Tabelle 4.1.5-6: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit Anlassschritt.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
550/650	396,5	18	0,9
600/600	397,1	19	0,6
600/650	397,4	19	0,9
600/700	396,6	20	0,7

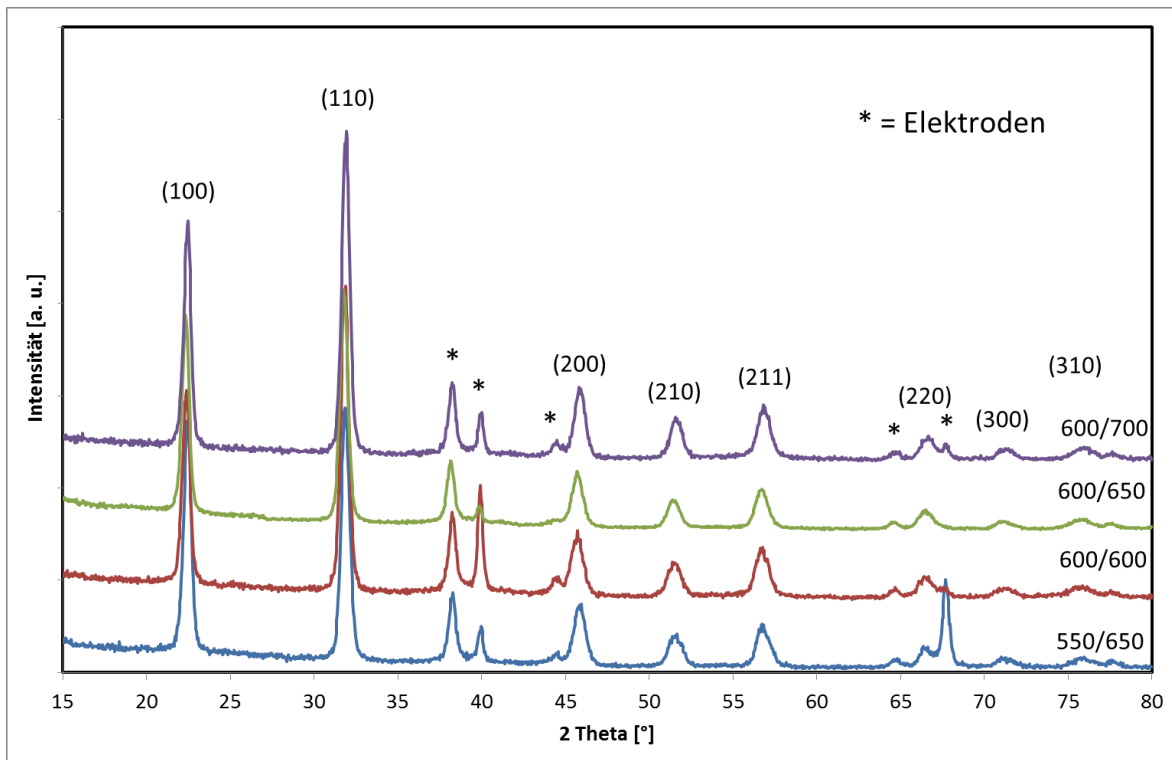


Abbildung 4.1.5-10: Röntgenbeugungsmessung der Essigsäure KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Anlassschritt.

Die REM-Aufnahmen der essigsäurebasierten Schichten mit Kalzinierungstemperaturen von 600 °C bis 750 °C sind in Abbildung 4.1.5-11 abgebildet. Im Gegensatz zu den 1,3-Propandiol Schichten sind keine Poren an der Oberfläche zu sehen. Es lassen sich keine Veränderungen der Oberfläche, beispielsweise eine steigende Korngröße, aufgrund der unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen erkennen. Auch im Vergleich zu den 1,3-Propandiol Proben sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Für die Proben auf Basis von Essigsäure mit Anlassschritt sind die REM-Aufnahmen der Oberfläche in Abbildung 4.1.5-12 dargestellt. Alle Schichten sind frei von Poren und Rissen. Die unterschiedlichen Temperaturen des Anlassschrittes zeigen keinen größeren Einfluss auf die Morphologie der Schichten. Der Anlassschritt selbst führt wohl zu einer geringfügigen Vergrößerung der Korngröße, wie der Vergleich der Abbildungen 4.1.5-11 und 12 zeigt. Dies hatte sich auch bei den 1,3-Propandiol Schichten gezeigt.

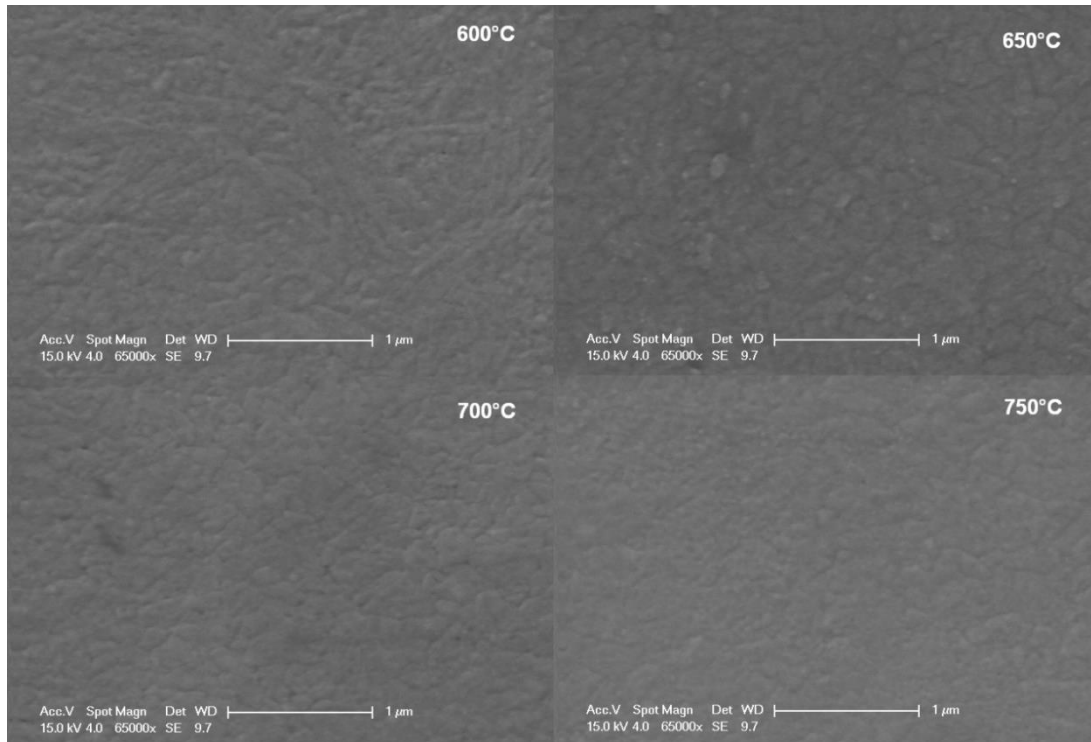


Abbildung 4.1.5-11: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen.

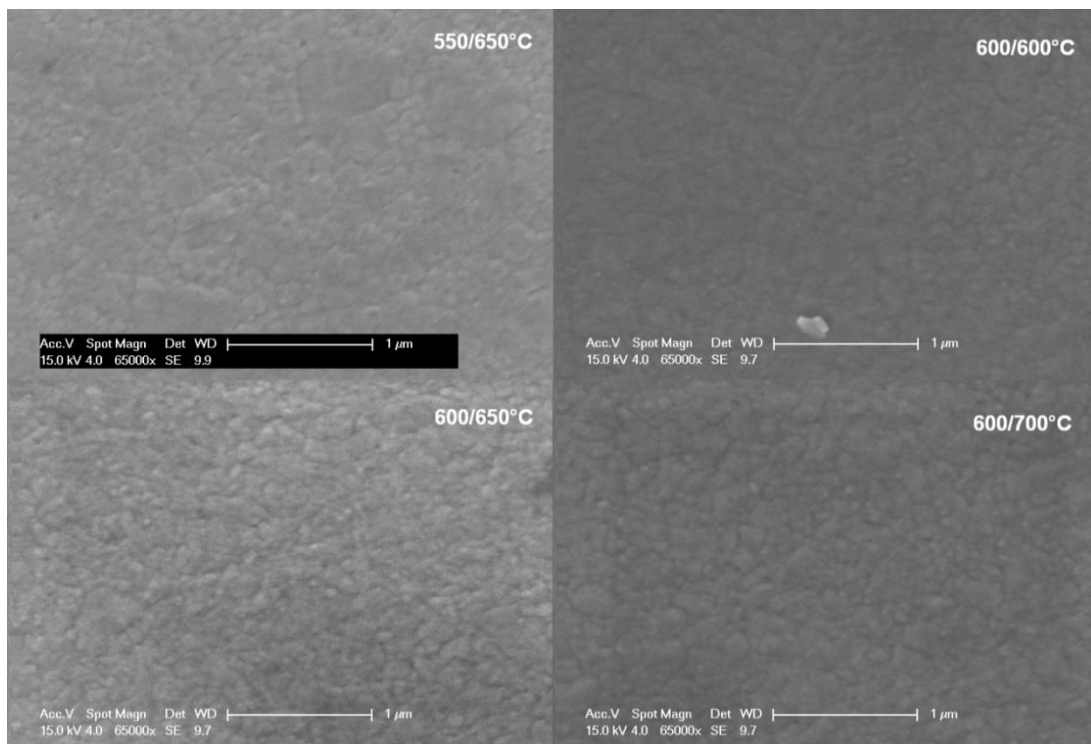


Abbildung 4.1.5-12: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Anlansschritt.

Die Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Kalzinierungstemperaturen von 600 °C bis 750 °C nach jeder Lage zeigt Abbildung 4.1.5-13. Hier ist, noch deutlicher als bei den 1,3-Propandiol Proben, die Tendenz zu erkennen, dass hohe Kalzinierungstemperaturen zu niedrigen Leckströmen bei niedrigen Feldstärken führen und niedrige Kalzinierungstemperaturen zu niedrigen Stromdichten bei hohen Feldstärken. So ist die Stromdichte bei 20 kV/cm bei den Proben 700 und 750 etwa eine Größenordnung geringer ($2,5 \cdot 10^{-7}$ A/cm²) als bei den Proben 600 und 650 ($5 \cdot 10^{-6}$ A/cm²). Bei 200 kV/cm ist es genau umgekehrt, wobei der Unterschied etwa zwei Größenordnungen beträgt. Bei etwas höheren Feldstärken von 40 bis 80 kV/cm liegen die Kurven dichter beieinander. Im Feldstärkenbereich zwischen 100 und 200 kV/cm zeigen die Proben 700 und 750 recht hohe Stromdichten bis über 10 A/cm², wohingegen die Proben 600 und 650 Stromdichten von $2 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ A/cm² bei 200 kV/cm haben. Dies ist im Bereich niedriger wie hoher Feldstärken etwa ein bis zwei Größenordnungen höher als bei den 1,3-Propandiol Proben.

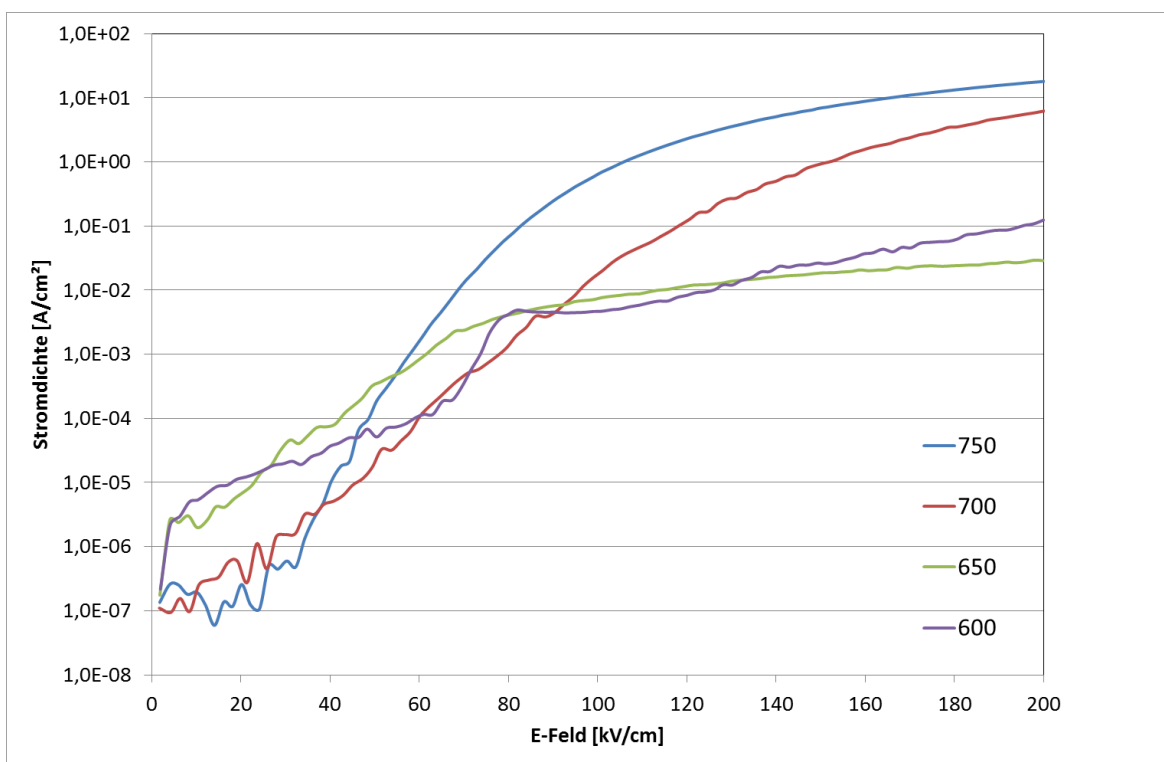


Abbildung 4.1.5-13: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

Wie zuvor wurden auch vom Sol auf Essigsäurebasis Proben mit einer thermischen Nachbehandlung hergestellt. Die Leckstrommessungen dieser Proben sind in Abbildung 4.1.5-

14 zu sehen. Im Bereich bis 50 kV/cm hat die Probe 600/700 die geringste Stromdichte mit $10^{-7} - 10^{-6}$ A/cm². Die Proben 600/600, 600/650 wie auch 550/650 zeigen in diesem Bereich Stromdichten von $10^{-6} - 10^{-5}$ A/cm². Diese Werte sind ähnlich denen der vergleichbaren Proben auf 1,3-Propandiol Basis. Hier gibt es zwischen den Lösungsmitteln keinen Unterschied, wie dies auch bei den Proben ohne Anlassschritt der Fall ist. Bei etwa 70 kV/cm konvergieren die Kurven der Proben 600/600, 600/650 und 550/650. Im Bereich von 100 bis 200 kV/cm hat die Probe 550/650 die geringste Stromdichte mit $8 \cdot 10^{-4}$ A/cm² bei 200 kV/cm. Dies ist im selben Bereich wie die Proben auf 1,3-Propandiol Basis. Die übrigen Proben auf Essigsäurebasis zeigen höhere Stromdichtewerte als die Gegenstücke auf 1,3-Propandiol Basis. Bei den essigsäurebasierten Schichten zeigt sich auch beim Leckstrom ein klarer Einfluss des Anlasssschrittes. Die Isolationseigenschaften konnten durch die Kombination einer niedrigen Kalzinationstemperatur mit einem Anlassschritt signifikant verbessert werden.

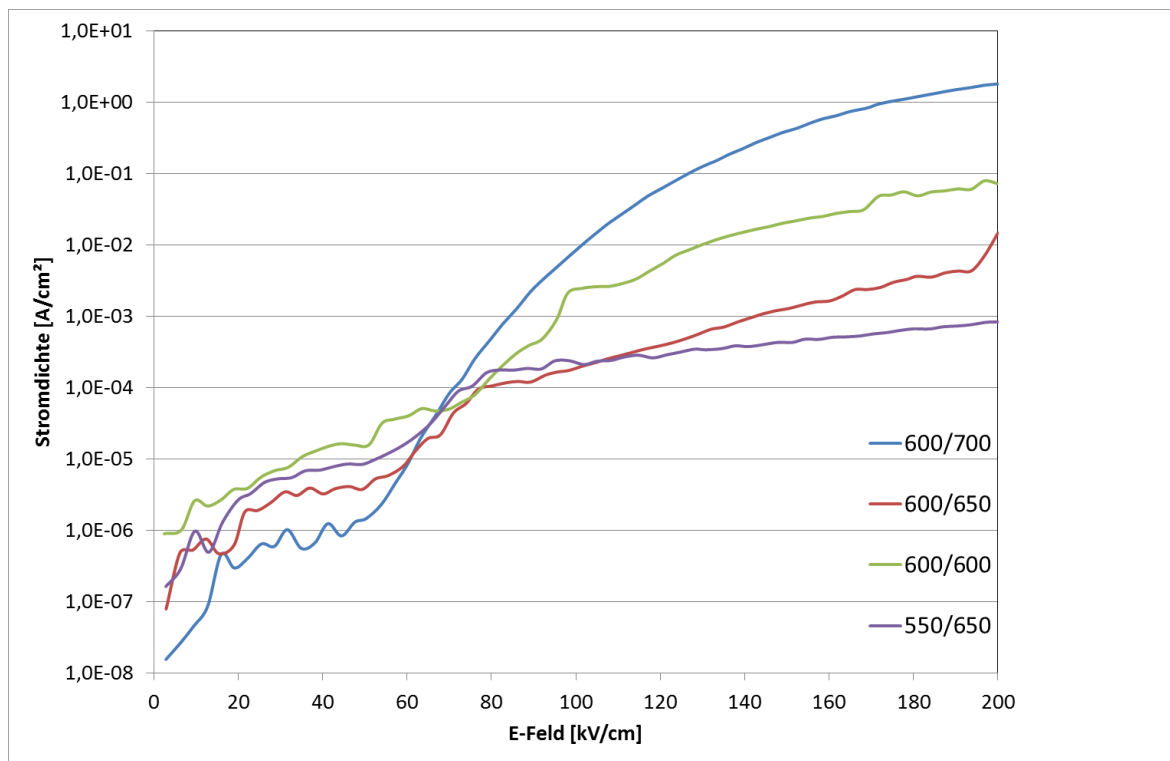


Abbildung 4.1.5-14: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Anlassschritt auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

In Abbildung 4.1.5-15 sind die Hysteresemessungen der essigsäurebasierten Schichten, kalziniert bei 600 bis 750 °C, nach jeder Lage gezeigt. Die korrespondierenden 2 P_r und 2 E_c Werte sind in Tabelle 4.1.5-7 aufgelistet. Die Spanne der Werte der remanenten Polarisation 2

P_r reichen von $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Probe 650 bis $9,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Probe 750. Die Werte liegen vergleichsweise dicht beieinander und lassen keine Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur erkennen. Die Hysteresekurven weisen alle eine recht rundliche Form auf und sind nur bis zu relativ geringen Feldstärken bestimmbar. Dies ist auf die recht hohen Leckströme der Schichten zurückzuführen, die in Abbildung 4.1.5-13 zu sehen sind. Die Koerzitivfeldstärke $2 E_c$ reicht von $74 \text{ kV}/\text{cm}$ für die Probe 750 bis $108 \text{ kV}/\text{cm}$ für die Probe 700. Auch für die Koerzitivfeldstärke ist keine Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur ersichtlich.

Tabelle 4.1.5-7: Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit und ohne Anlassschritt, bestimmt aus den Hysteresemessungen.

Probe	$2 P_r [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$2 E_c [\text{kV}/\text{cm}]$
600	11,5	90
650	13	80
700	12	108
750	9,6	74
550/650	28	150
600/600	14,5	100
600/650	19	113

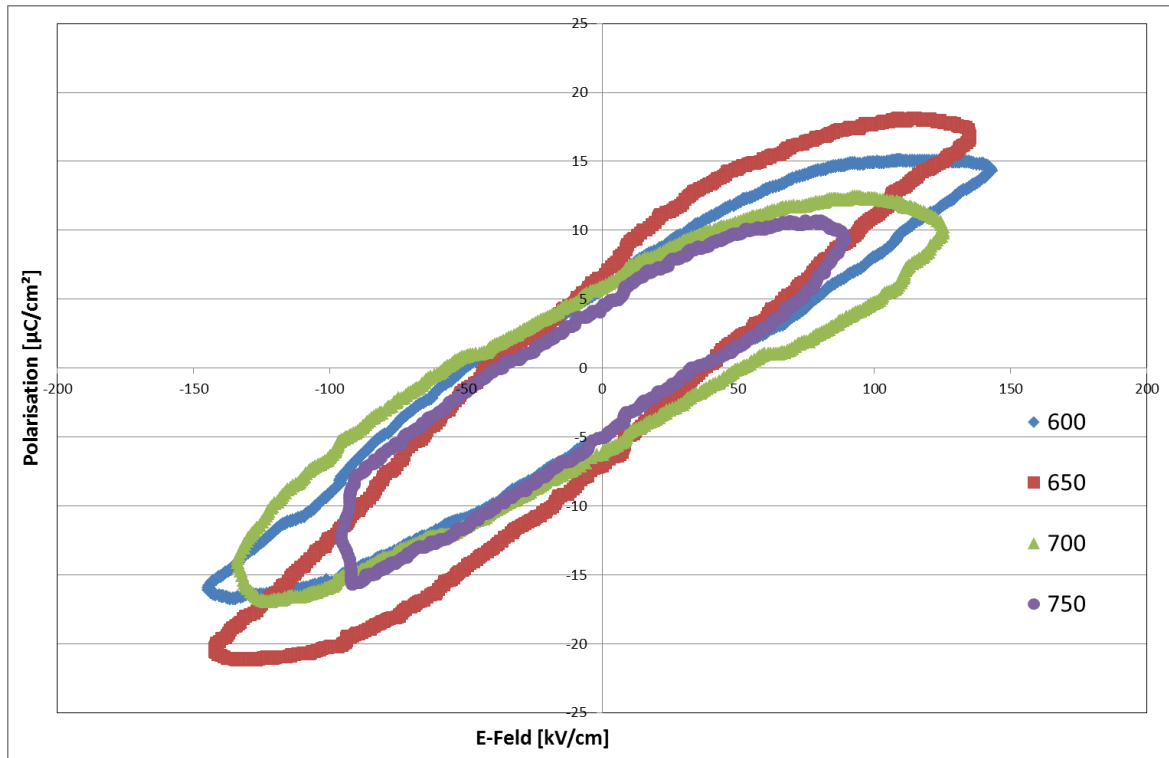


Abbildung 4.1.5-15: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Kalzinierungstemperaturen auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Die Schichten mit Anlassschritt in Abbildung 4.1.5-16 zeigen aufgrund der geringeren Stromdichten (Vergleich Abbildungen 4.1.5-13 und 14) eine bessere Hystereseform und sind bis zu höheren elektrischen Feldern belastbar als die Proben ohne Anlassschritt. Eine Ausnahme bildet die Probe 600/700, die aufgrund der hohen Stromdichten eine sehr ovale Form bei der Hysteresemessung zeigt. Die Schichten mit Anlassschritt zeigen jedoch weniger gute Ergebnisse als die vergleichbaren Proben auf 1,3-Propandiol Basis. Die $2 P_r$ und $2 E_c$ Werte der Proben mit Anlassschritt (Tabelle 4.1.5-7) sind höher als bei den Proben ohne Anlassschritt. Die besten Ergebnisse zeigt die Probe 550/650 mit $2 P_r$ von $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $2 E_c$ von $150 \text{ kV}/\text{cm}$, gefolgt von der Probe 600/650 mit $2 P_r$ von $19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und $2 E_c$ von $113 \text{ kV}/\text{cm}$. Die Werte der remanenten Polarisation sind bei den Proben auf Essigsäure und 1,3-Propandiol Basis mit Anlassschritt vergleichbar. Die Koerzitivfeldstärke ist bei den Proben auf Essigsäurebasis hingegen durchweg geringer als bei den Proben auf 1,3-Propandiol Basis.

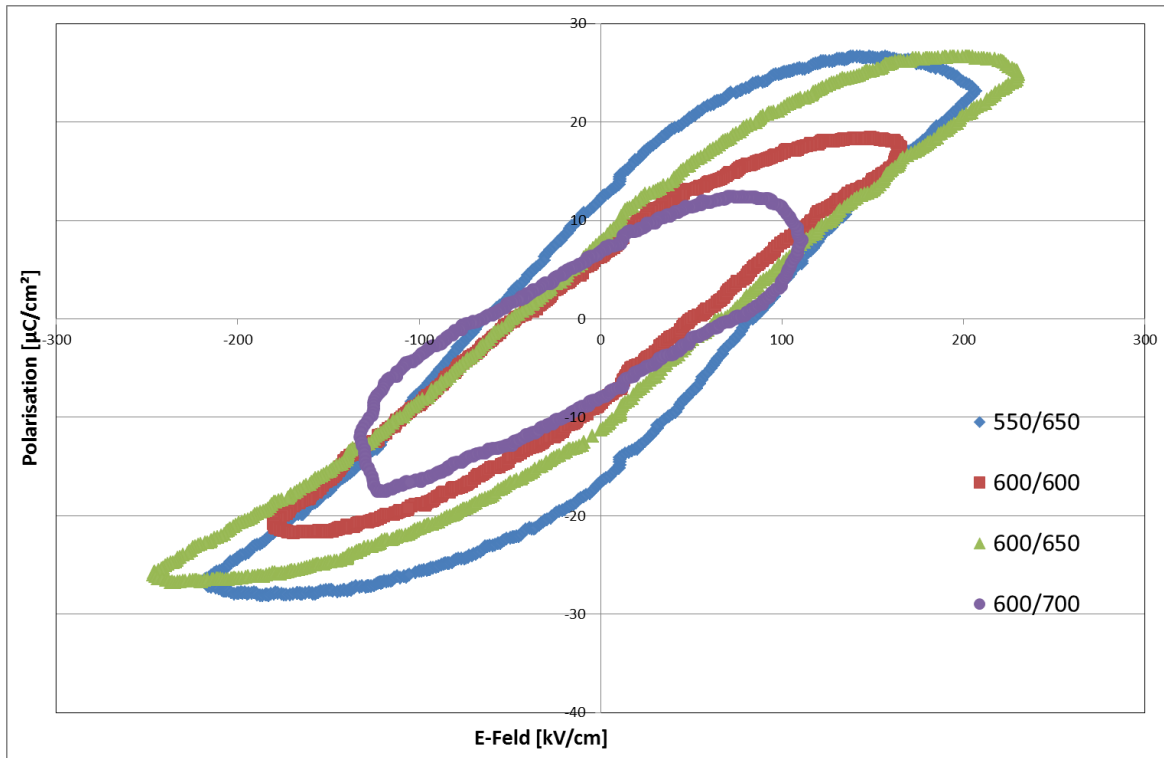


Abbildung 4.1.5-16: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit Anlassschritt auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Die Variation der Kalzinierungstemperatur zeigte bei beiden Lösungsmitteln einen geringen Einfluss auf die Kristallstruktur und die Morphologie der Schichten. Bei den 1,3-Propandiol basierten Schichten zeigte sich eine zunehmende (100) Orientierung bis 600 °C, die sich mit steigender Temperatur wieder verringerte. Tanaka et al. [30] fanden bei allen Schichten mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen eine (100) Textur, wohingegen Wu et al. [44] bei allen Schichten mit unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen eine (110) Textur feststellten. Es zeigten sich bei beiden Veröffentlichungen unterschiedliche Orientierungen, jeweils ohne Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur. Somit ergibt sich aus der Literatur keine klare Abhängigkeit der Orientierung von der Kalzinierungstemperatur. Etwas anders ist die Situation bei der Morphologie, wo beide Veröffentlichungen eine Zunahme der Korngröße mit steigender Kalzinierungstemperatur angaben. Bei Tanaka et al. [30] verdoppelte sich die Korngröße etwa bei der Steigerung der Kalzinierungstemperatur von 500 auf 600 °C. Dies war bei den hier gezeigten Schichten nicht zu beobachten. Deutlicher zeigte sich der Einfluss der Kalzinierungstemperatur bei den elektrischen Eigenschaften. Hier hatten die Schichten mit hohen Kalzinierungstemperaturen niedrige Stromdichten bei niedrigen

Feldstärken, wohingegen die Proben mit niedrigen Kalzinierungstemperaturen geringere Stromdichten bei hohen Feldstärken zeigten, wobei dies bei den Schichten auf Essigsäurebasis deutlicher zu Tage trat.

Um die niedrigen Stromdichten bei niedrigen Feldstärken der Schichten mit hohen Kalzinierungstemperaturen mit den geringeren Stromdichten bei hohen Feldstärken der Proben mit niedrigen Kalzinierungstemperaturen zu verbinden, wurde eine Kalzinierung bei niedrigen Temperaturen mit einem Anlassschritt bei verschiedenen Temperaturen kombiniert. Auch bei diesen Versuchen war kaum ein Einfluss auf Kristallstruktur erkennbar. Es ergab sich eine geringfügige Steigerung der Korngröße bei den Proben mit Anlassschritt im Vergleich zu den Proben ohne Anlassschritt. Deutlicher zeigte sich der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. Beim essigsäurebasierten Ansatz wurde eine deutliche Reduzierung des Leckstroms wie auch eine Verbesserung bei den Hysteresemessungen gefunden. Beim 1,3-Propandiol Ansatz zeigte sich bei den Hysteresemessungen eine deutliche Verbesserung. Eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften aufgrund eines Anlassschrittes wurde auch von Li et al. [37] festgestellt. Dabei ließ sich durch den Anlassschritt eine Steigerung der Dielektrizitätskonstanten erreichen. Insgesamt zeigten die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis durchweg bessere Ergebnisse als die Proben auf Essigsäurebasis. Hier könnte der Einfluss der unterschiedlichen Vernetzungsmechanismen sichtbar werden.

4.1.6 Mangandotierung

Dotierungen werden bei ferroelektrischen Keramiken häufig eingesetzt, um die Eigenschaften zu verbessern oder für bestimmte Anwendungen anzupassen [4]. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, dass durch eine Dotierung ein Phasenübergang von einer höheren Temperatur zu Raumtemperatur verschoben wird [4]. Eine mögliche Auswahl der Dotierelemente erfolgt nach deren Möglichkeit, den A- oder B-Platz der Perowskitstruktur zu besetzen. Manganionen können eine Reihe verschiedener Oxidationszustände einnehmen [106] und damit auch verschiedene Ionenradien. Daher können sie je nach Oxidationszustand den A- oder den B-Platz einnehmen [56]. Weiterhin können aufgrund der verschiedenen Oxidationszustände von Mangan Ladungen und Defekte kompensiert werden, die z. B. durch die Volatilität von Natrium und Kalium entstehen [107].

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Mangandotierung der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol und Essigsäurebasis mit Mn^{2+} gezeigt werden. Es wurden Schichten mit beiden Lösungsmitteln mit verschiedenen Mangangehalten hergestellt und charakterisiert, um den Einfluss der Mangandotierung auf die Eigenschaften der Schichten zu untersuchen.

Abbildung 4.1.6-1 zeigt die Ergebnisse der Röntgenmessungen der 1,3-Propandiol basierten Schichten mit 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 6 % und 8 % Mangangehalt bezogen auf Niob. Die Schichten mit 1 % bis 4 % Mangangehalt zeigen die einphasige Perowskitstruktur von KNN. Bei den Schichten mit 6 % und 8 % Mangan ist bei ca. 25 ° ein zusätzlicher Reflex zu erkennen, dessen Intensität mit steigendem Mangangehalt zunimmt. Außerdem zeigen die Reflexe zwischen 45 ° und 60 ° ein anderes Reflexprofil, was auf eine Aufspaltung hindeutet. Eine Reflexaufspaltung bei Manganzugabe wurde auch von Fu et al. [107] festgestellt. Somit führen höhere Mangangehalte wahrscheinlich zu einer Änderung in der Kristallstruktur. Die genaue Ursache für den Reflex bei 25 ° ist unklar. Es könnte sich um einen KNN-Reflex handeln, der zuvor ausgelöscht war und durch die Änderungen der Struktur nun stärker hervortritt. Er könnte allerdings auch von einer Fremdphase stammen. Bei dieser Phase müssten die verbleibenden Reflexe dann allerdings unter den übrigen KNN-Reflexen liegen, da nur dieser eine Reflex zusätzlich auftritt. Da nur ein recht kleiner Reflex zu erkennen ist, ist die Bestimmung einer solchen Fremdphase schwierig. Bei der Gitterkonstanten a ist eine Variation zu beobachten. Der Wert verringert sich von 397 pm bei 2 % auf 394,5 pm bei 6 % und steigt wieder auf 396,9 pm bei 8 % Mangangehalt. Die Kristallitgröße t nimmt tendenziell

mit steigendem Mangengehalt leicht zu. Bei der Orientierung sind in Tabelle 4.1.6-1 keine auffallenden Unterschiede zwischen den Proben mit 1 % bis 8 % zu erkennen.

Tabelle 4.1.6-1: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Mangandotierung.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
1 %	396,7	22	0,8
2 %	397	20	0,8
3 %	395,7	19	0,9
4 %	396,6	18	0,8
6 %	394,5	15	1,1
8 %	396,9	18	0,7

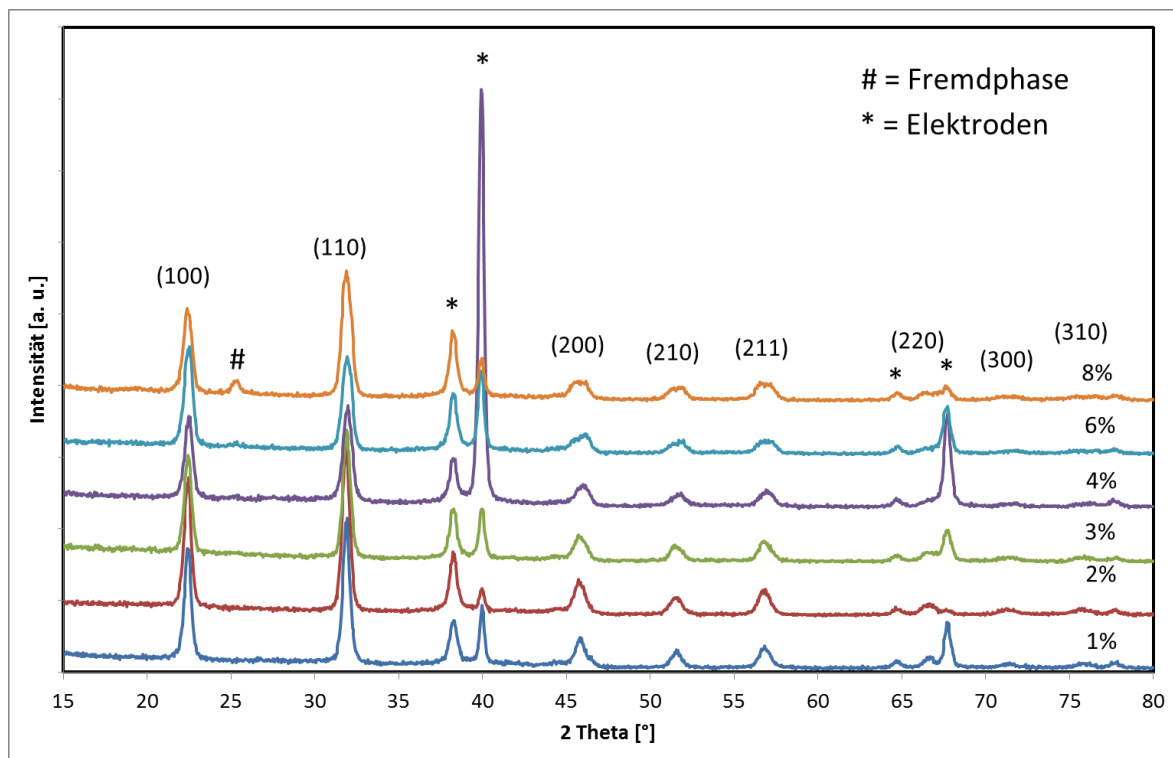


Abbildung 4.1.6-1: Röntgenbeugungsmessung der 1,3-Propandiol KNN-Schichten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit verschiedenen Mangengehalten.

Die REM-Bilder der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit 1 % bis 8 % Mangangehalt sind in Abbildung 4.1.6-2 gezeigt. Die Probe mit 1 % Mangan hat eine unregelmäßige Struktur mit vielen kleinen Poren. Die Schichten mit 2 % und 3 % Mangan haben hingegen eine porenfreie Oberfläche, auf der fast keine Struktur oder Körner zu erkennen sind. Bei der Schicht mit 4 % Mangan ist ebenfalls fast keine Kornstruktur zu erkennen, dafür vereinzelt Poren. Bei den Schichten mit 6 % und 8 % Mangangehalt treten vermehrt Poren auf. Es fällt auf, dass bei den Proben keine Kornstruktur zu erkennen ist. Möglicherweise reduziert die Mangandotierung die Korngröße.

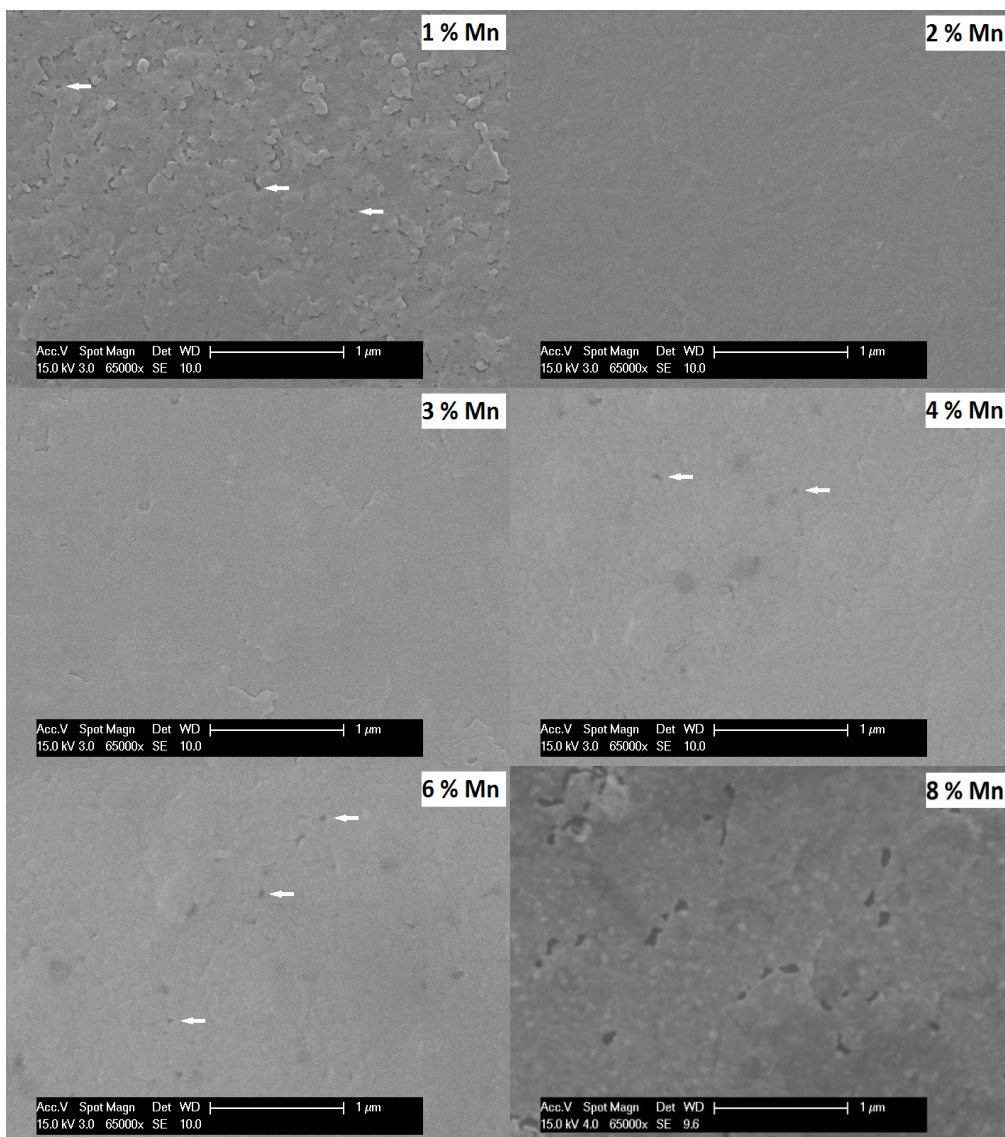


Abbildung 4.1.6-2: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Mangandotierung (Einige Poren sind markiert).

Die Ergebnisse der Leckstrommessung der mangandotierten Schichten auf Basis von 1,3-Propandiol bei verschiedenen Feldstärken sind in Abbildung 4.1.6-3 zu sehen. Die vollständigen Leckstromkurven sind im Anhang zu finden. Die Stromdichte variiert bei geringen Feldstärken zwischen 10^{-6} A/cm² und etwas über 10^{-5} A/cm². Die Probe mit 3 % Mangan hat die geringste Stromdichte, wobei keine klare Abhängigkeit der Stromdichte vom Mangangehalt erkennbar ist. Bei mittleren Feldstärken liegt die Stromdichte mit Ausnahme der Probe mit 8 % Mangangehalt zwischen 10^{-5} A/cm² und 10^{-4} A/cm². Die Stromdichtewerte liegen für die Mangangehalte von 1 bis 6 % dicht beieinander. Dies ändert sich bei Erhöhung der Feldstärke auf 200 kV/cm. Dann zeigen die Schichten mit 1 % bis 3 % Mangangehalt den geringsten Leckstrom um 10^{-3} A/cm². Mit steigendem Mangangehalt steigt die Stromdichte bis auf fast 10^{-1} A/cm² für die Probe mit 8 % Mangangehalt. Wang et al. [56] gaben eine Stromdichte von $3 \cdot 10^{-6}$ A/cm² bei 50 kV/cm für ihre Probe mit 2 % Mangangehalt an. Dieser Wert ist etwas geringer als bei den hier gezeigten Proben. Die Werte der Stromdichte der neuentwickelten 1,3-Propandiol basierten, mangandotierten KNN Proben liegen damit auf vergleichbarem Niveau zu den etablierten mangandotierten, methoxyetanolbasierten KNN Schichten.

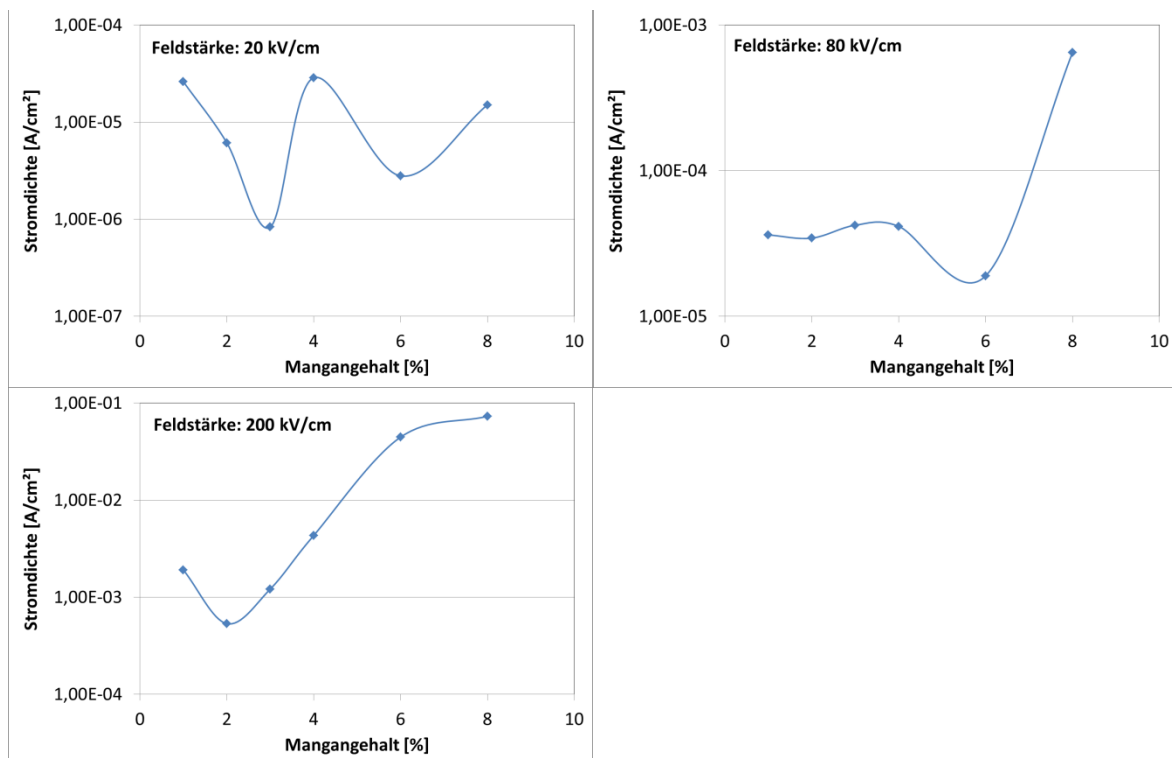


Abbildung 4.1.6-3: Ergebnisse der Leckstrommessungen der mangandotierten Schichten auf Basis von 1,3-Propandiol bei niedrigen, mittleren und hohen Feldstärken.

Bei den Hysteresemessungen in Abbildung 4.1.6-4 zeigt sich ein deutlicher, positiver Einfluss der Mangandotierung. Die Schichten mit 1 % bis 4 % Mangangehalt sind bis zu hohen Feldstärken belastbar und vor allem die Probe mit 2 % Mangangehalt zeigt eine geschwungene Hystereseform. Nur die Proben mit 6 % und 8 % Mangan zeigen eine runde, nicht hysteresartige Gestalt. Dies ist auf die hohen Stromdichten, die in Abbildung 4.1.6-3 gezeigt sind, zurückzuführen. Die Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke sind in Tabelle 4.1.6-2 angegeben. Ein Vergleich mit Kapitel 4.1.5 zeigt vergleichbare Werte bei den Hysteresemessungen (Tabelle 4.1.5-4), obwohl die Leckstromwerte der mangandotierten Schichten etwas höher liegen. Wang et al [56] ermittelten für ihre mangandotierte Probe eine remanente Polarisation von $P_r = 7,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dieser Wert ist etwas niedriger als bei den in dieser Messreihe gezeigten Proben, wie der Vergleich mit Tabelle 4.1.6-2 ergibt. Ein Wert für die Koerzitivfeldstärke wurde nicht angegeben. Fu et al. [107] stellten bei den von ihnen hergestellten mangandotierten KNN-Dickschichten eine steigende remanente Polarisation mit steigendem Mangangehalt fest. Bei der Koerzitivfeldstärke verhielt es sich entgegengesetzt; diese sank mit steigendem Mangangehalt. Derartige Tendenzen sind bei den hier gezeigten Proben nicht zu erkennen.

Tabelle 4.1.6-2: Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit Mangandotierung, bestimmt aus den Hysteresemessungen.

Probe	$2 P_r [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$2 E_c [\text{kV}/\text{cm}]$
1 %	18	202
2%	31	130
3 %	22	223
4 %	21	137

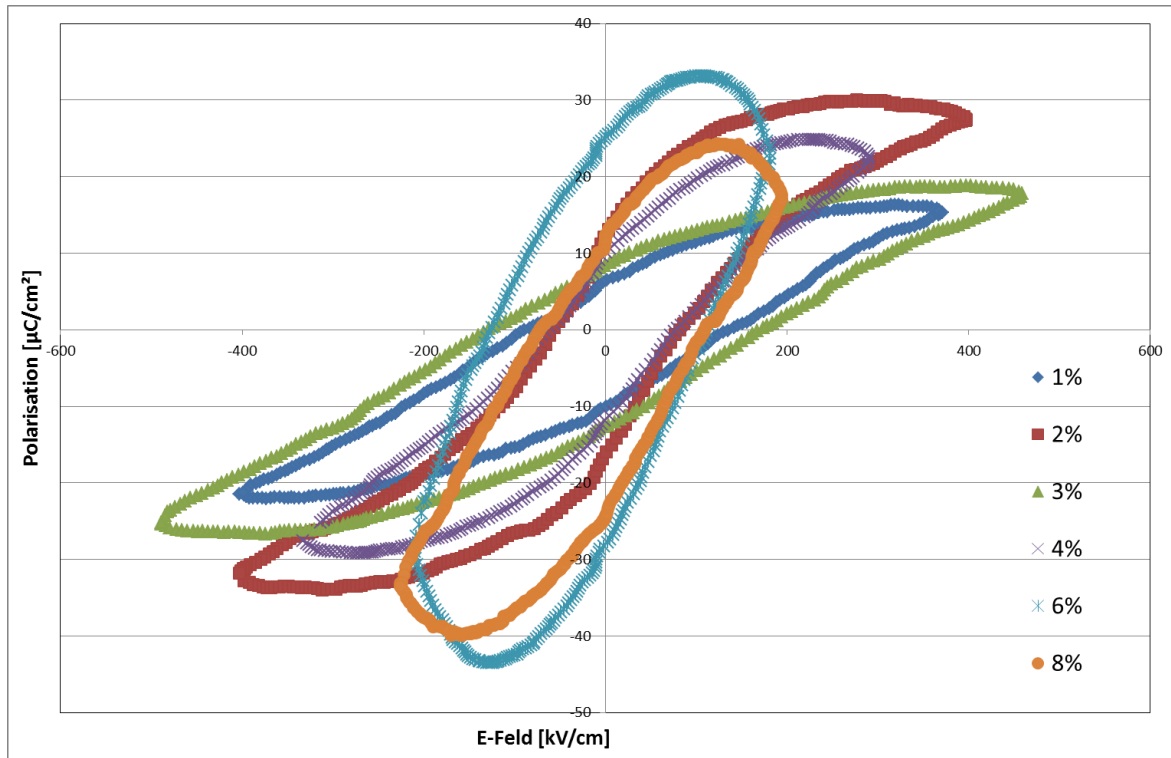


Abbildung 4.1.6-4: Hysteresemessung der KNN Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Mangangehalten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Die Ergebnisse der Röntgenmessungen der mangandotierten KNN-Schichten auf Basis von Essigsäure mit 1 %, 2 %, 3 %, 4 % und 6 % Mangan sind in Abbildung 4.1.6-5 zu sehen. Die Proben mit 1 % bis 3 % Mangangehalt zeigen keine Fremdphasen oder zusätzliche Reflexe. Bei den Proben mit 4 % und 6 % Mangangehalt tritt, wie schon bei den Proben auf 1,3-Propandiol Basis mit höherem Mangangehalt, ein zusätzlicher Reflex bei etwa 25 ° auf. Wie auch schon bei den 1,3-Propandiol basierten Proben ist bei diesen Proben eine Änderung des Reflexprofils bei den Reflexen zwischen 45° und 60° zu erkennen. Die Änderung der Reflexform ist auch bei der Probe mit 3 % Mangangehalt zu erkennen. Die Werte der Kristallitgröße t und des Intensitätsverhältnisses (100)/(110) in Tabelle 4.1.6-3 zeigen eine geringfügige Reduktion mit zunehmendem Mangangehalt und sind vergleichbar zu denen der 1,3-Propandiol basierten Schichten in Tabelle 4.1.6-1. Die Gitterkonstante a variiert hingegen kaum. Tendenziell zeigen die Proben mit geringerem Mangangehalt etwas geringere Werte. Bei den essigsäurebasierten Proben treten dieselben Phänomene auf wie bei den 1,3-Propandiol basierten Proben, allerdings bei geringeren Mangangehalten.

Tabelle 4.1.6-3: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit Mangandotierung.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
1 %	395,6	23	1,2
2 %	396,8	24	1
3 %	396,1	18	0,7
4 %	396,7	17	0,5
6 %	397	19	0,8

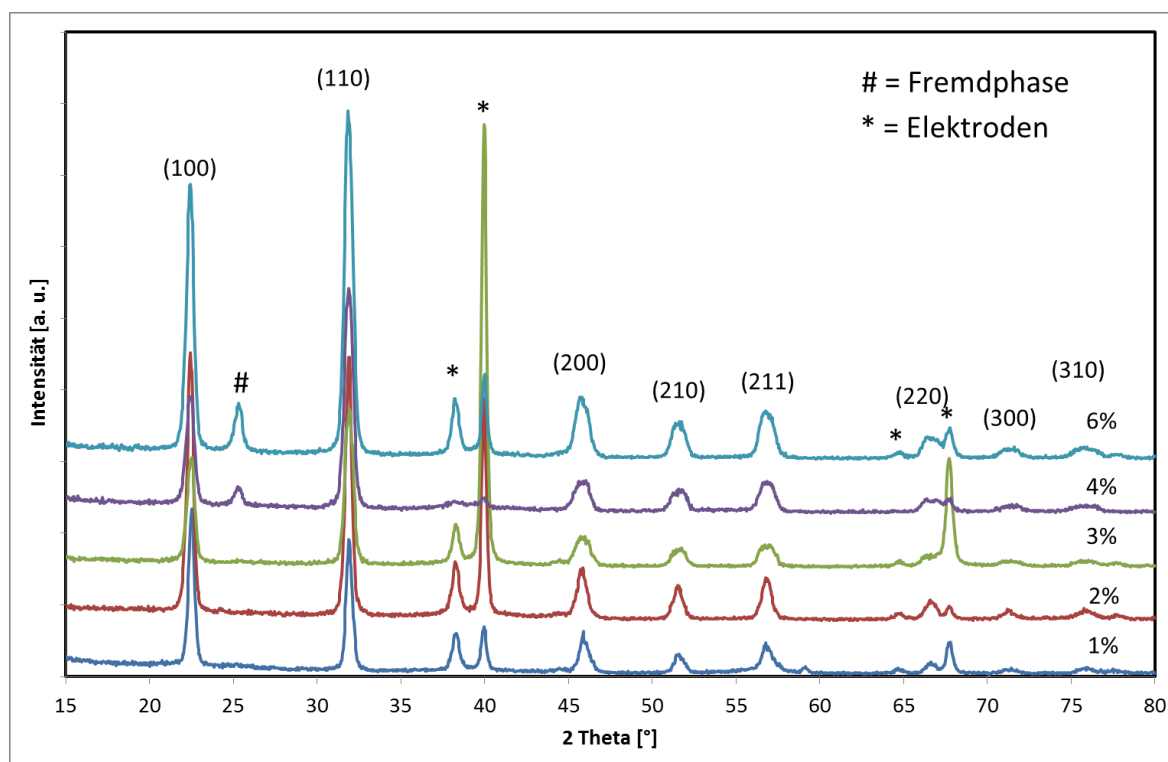


Abbildung 4.1.6-5: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Mangangehalten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Abbildung 4.1.6-6 zeigt die REM-Aufnahmen der essigsäurebasierten KNN-Schichten mit 1 % bis 6 % Mangangehalt. Die Proben mit 1 % und 2 % Mangan sind porenfrei. Bei beiden ist die

Kornstruktur zu erkennen, wobei die Körner bei der Probe mit 2 % Mangan größer sind. Bei der Probe mit 3 % Mangan sind einige größere Poren zu erkennen. Bei der Probe mit 4 % Mangan ist wiederum keine Porenbildung erkennbar. Im Gegensatz dazu hat die Probe mit 6 % Mangan eine sehr poröse Oberfläche. Im Vergleich zu den Proben auf 1,3- Propandiol Basis ist die Kornstruktur bei den essigsäurebasierten Proben besser zu erkennen. Die Korngröße ist bei diesen Proben deutlich höher, wie der Vergleich der Abbildungen 4.1.6-2 und -6 zeigt. Auch die Korngröße nimmt anscheinend tendenziell mit steigendem Mangangehalt zu.

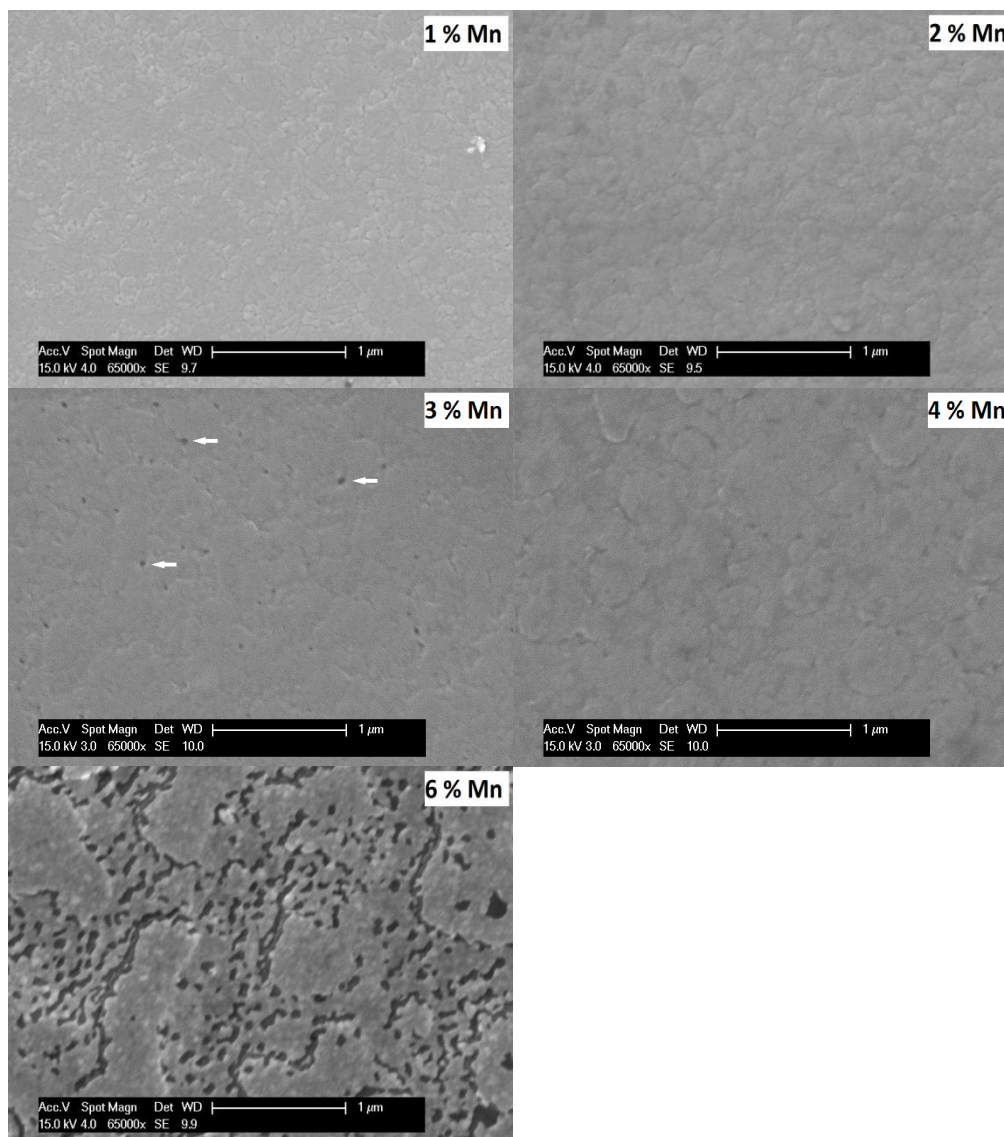


Abbildung 4.1.6-6: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Mangandotierung (Einige Poren sind markiert).

In Abbildung 4.1.6-7 sind die Ergebnisse der Leckstrommessungen der mangandotierten KNN-Schichten auf Essigsäurebasis dargestellt. Die Leckstromkurven sind im Anhang zu finden. Bei 20 kV/cm liegt die Stromdichte für alle Proben zwischen 10^{-5} und 10^{-4} A/cm². Dies ist etwa eine Größenordnung höher als bei den Proben auf 1,3-Propandiol Basis. Die Probe mit 2 % Mangan zeigt den geringsten Leckstrom. Mit steigendem Mangangehalt steigt der Leckstrom an. Bei Erhöhung der Feldstärke auf 80 kV/cm zeigen alle Schichten unabhängig vom Mangangehalt einen fast identischen Leckstrom von etwa $2,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Dies ist ebenfalls etwa eine Größenordnung mehr als bei den Schichten auf Basis von 1,3-Propandiol. Bei 200 kV/cm zeigt die Schicht mit 2 % Mangan den geringsten Leckstrom mit $2,8 \cdot 10^{-3}$ A/cm². Die Proben mit 1 % und 3 % Mangan zeigen einen fast identischen Leckstrom von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ A/cm². Die Stromdichte steigt mit steigendem Mangangehalt auf fast 10^1 A/cm² für die Schicht mit 6 % Mangangehalt. Dies ist fast zwei Größenordnungen höher als bei den Proben auf Basis von 1,3-Propandiol. Bei den niedrigeren Mangangehalten beträgt der Unterschied der Stromdichte wie bei den geringeren Feldstärken etwa eine Größenordnung. Die essigsäurebasierten Schichten mit Mangandotierung zeigen über den gesamten Feldstärkenbereich etwas höhere Stromdichten als die Proben auf 1,3-Propandiol Basis

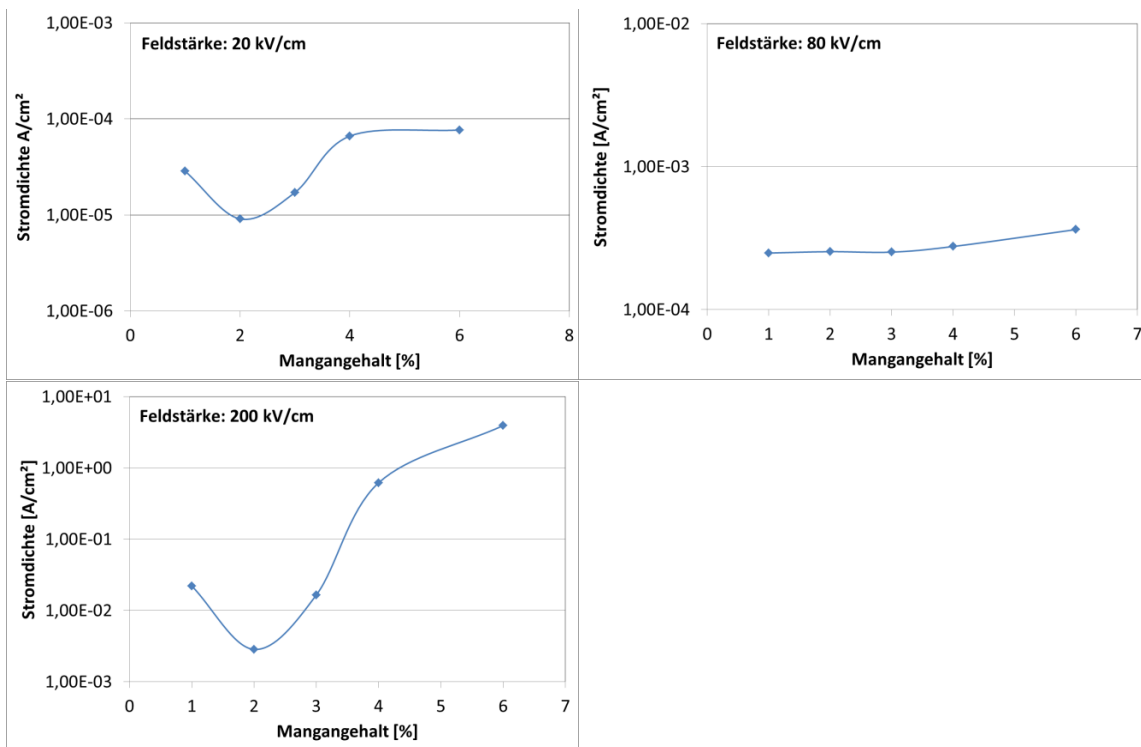


Abbildung 4.1.6-7: Ergebnisse der Leckstrommessungen der mangandotierten Schichten auf Basis von Essigsäure bei niedrigen, mittleren und hohen Feldstärken.

Eine deutliche Verbesserung des Hystereseverhaltens aufgrund der Mangandotierung ist in Abbildung 4.1.6-8 und in Tabelle 4.1.6-4 ersichtlich. Trotz der recht hohen Werte der Stromdichte in Abbildung 4.1.6-7 sind die Proben mit 1 % bis 4 % Mangan bis zu hohen Feldern belastbar und zeigen eine hystereseartige Form. Die Probe mit 2 % Mangangehalt weist sowohl die einer idealen Hysteresekurve ähnlichste Form als auch die höchsten Kennwerte mit $2 P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}$ und $2 E_c = 134 \text{ kV}/\text{cm}$ auf. Diese Werte sind vergleichbar oder höher als die in Kapitel 4.1.6. Nur die Probe mit 6 % Mangangehalt zeigt eine sehr runde Hysteresekurve. Die Werte der remanenten Polarisation sind bei den essigsäurebasierten Proben etwas höher als bei den 1,3-Propandiol basierten Proben, die Koerzitivfeldstärken dagegen etwas geringer.

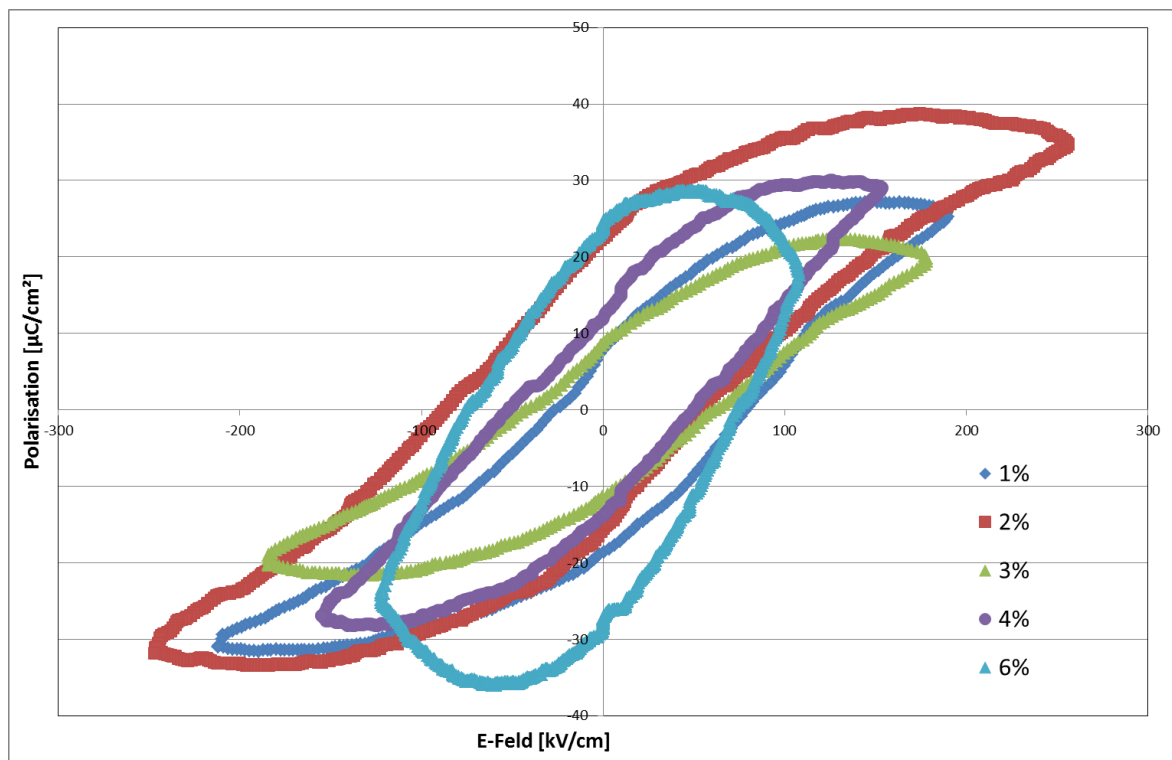


Abbildung 4.1.6-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Mangangehalten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Tabelle 4.1.6-4: Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit Mangandotierung bestimmt aus den Hysteresemessungen.

Probe	$2 P_r [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$2 E_c [\text{kV}/\text{cm}]$
1 %	27,6	98
2%	38	134
3 %	19,8	99
4 %	26,7	100

Für beide Lösungsmittel ergibt sich eine klare Verbesserung des Hystereseverhaltens aufgrund der Mangandotierung. Bei den Röntgenmessungen zeigte sich ein Einfluss der Mangandotierung. Bei höheren Mangangehalten trat ein zusätzlicher Reflex bei etwa 25° auf und die Reflexform der Reflexe zwischen 45° und 60° änderte sich. Allerdings hatten diese Änderungen keinen Einfluss auf die Werte der Gitterkonstanten a . Diese Änderungen wirken sich anscheinend nicht positiv auf die Eigenschaften aus, da die Proben mit hohen Mangangehalten die schlechtesten Hysteresekurven und höchsten Stromdichten aufwiesen. Somit zeigte sich, dass geringe Manganzugaben zu einer Verbesserung der Eigenschaften der KNN-Schichten führten.

4.1.7 Lithiumdotierung

Im nachfolgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der lithiumdotierten KNN-Schichten dargestellt werden. Lithium wird häufig als Dotierelement für KNN-Keramiken eingesetzt [108]–[111]. Lithium besetzt aufgrund seines Ionenradius den A-Platz der KNN-Struktur. Es bewirkt eine Reduzierung der orthorhombisch-zu-tetragonal Übergangstemperatur, je nach Gehalt, bis unter Raumtemperatur und gleichzeitig eine Erhöhung der Curie-Temperatur [4], [112]. Bei etwa 6 % Lithiumgehalt zeigen sich verbesserte piezo- und dielektrische Eigenschaften bei Raumtemperatur, da es zur Ausbildung einer morphotropen Phasengrenze kommt [108], [113], [114]. Zur Untersuchung des Einflusses von Lithium auf die Eigenschaften der Sol Gel basierten KNN-Schichten wurden von beiden Lösungsmitteln jeweils Schichten mit 3 %, 6 % und 9 % Lithium-Gehalt hergestellt und charakterisiert. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

Abbildung 4.1.7-1 zeigt die Ergebnisse der Röntgenmessungen der Proben auf 1,3-Propandiol Basis mit 3 %, 6 % und 9 % Lithiumgehalt. Alle drei Proben zeigen die pseudokubische KNN-Struktur ohne Fremdphasen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Fu et al. [114] und Lai et al. [55] überein, die bei ihren Proben mit 2 % bis 8 % bzw. 0 % bis 8 % Lithium Gehalt ebenfalls keine Fremdphasen feststellten. Im Gegensatz dazu trat bei Guo et al. [108] ab 8 % Lithiumgehalt eine Fremdphase auf ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$, ICCD: 52-0157). Die Autoren schlossen daraus, dass das Löslichkeitslimit für Lithium in KNN auf dem A-Platz bei unter 8 % liegt. Auch Guo et al. [108] beschreiben zwischen 5 % und 7 % Lithium eine Änderung der Struktur von orthorhombisch zu tetragonal. Dieser Übergang zeigte sich auch bei Lai et al. [55]. Die Autoren geben als Ursache an, dass die Kristallstruktur durch den Lithiumeinbau zunehmend verzerrt wird. Anzeichen für die Änderung der KNN-Phase sind bei den Proben in Abbildung 4.1.7-1 nicht zu erkennen. Ahn et al. [40] stellen eine Verschiebung des (100) Reflexes zu höheren Winkeln bei Lithiumzugabe fest. Fu et al. [114] hingegen berichten von einer Reflexverschiebung zu geringeren Winkeln bei Lithiumzugabe. Bei den hier gezeigten Messungen zeigt sich keine klare Tendenz, wie an den Werten des Gitterparameters a in Tabelle 4.1.7-1 zu erkennen ist. Dieser steigt erst leicht an, um dann wieder abzufallen. Das gleiche Bild ergibt sich für die Kristallitgröße, wie in Tabelle 4.1.7-1 zu erkennen ist. Außerdem lässt sich aus Tabelle 4.1.7-1 noch entnehmen, dass alle Schichten eine leichte Tendenz zur (100) Orientierung zeigen. Dies wurde auch von Lai et al. [55] beobachtet, die ebenfalls bei allen Schichten mit Lithium Dotierung eine (100) Orientierung feststellten.

Tabelle 4.1.7-1: Gitterparameter a, Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Lithiumdotierung.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
3 %	395,6	17	1
6 %	396,9	17	0,9
9 %	394,8	14	0,9

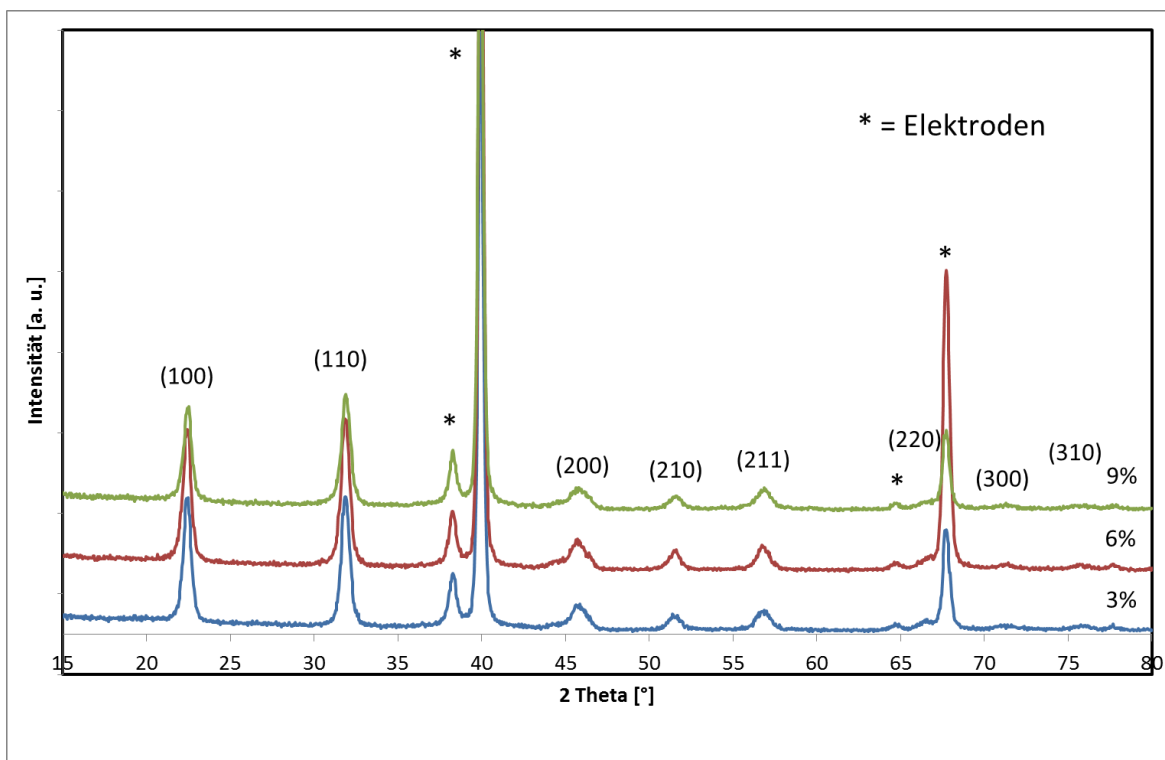


Abbildung 4.1.7-1: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Schicht auf 1,3- Propandiol Basis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Die REM-Aufnahmen der Oberfläche der lithiumdotierten Proben auf 1,3-Propandiol Basis zeigt Abbildung 4.1.7-2. Die Proben mit 3 % und 9 % Lithiumgehalt weisen keine Poren auf, wohingegen die Probe mit 6 % Lithiumgehalt einige kleine Poren zeigt. Die Korngröße ist bei der Probe mit 6 % Lithium am höchsten, wie in Abbildung 4.1.7-2 zu erkennen ist. Auch Lai et al. [55] stellten bei ihren lithiumdotierten KNN-Schichten einen Anstieg der Korngröße bis

6 % Lithiumgehalt fest und bei weiterer Erhöhung wieder eine Verringerung der Korngröße. Fu et al. [114], Ahn et al. [40] und Du et al. [115] registrieren ebenfalls eine Steigerung der Korngröße durch die Lithiumdotierung.

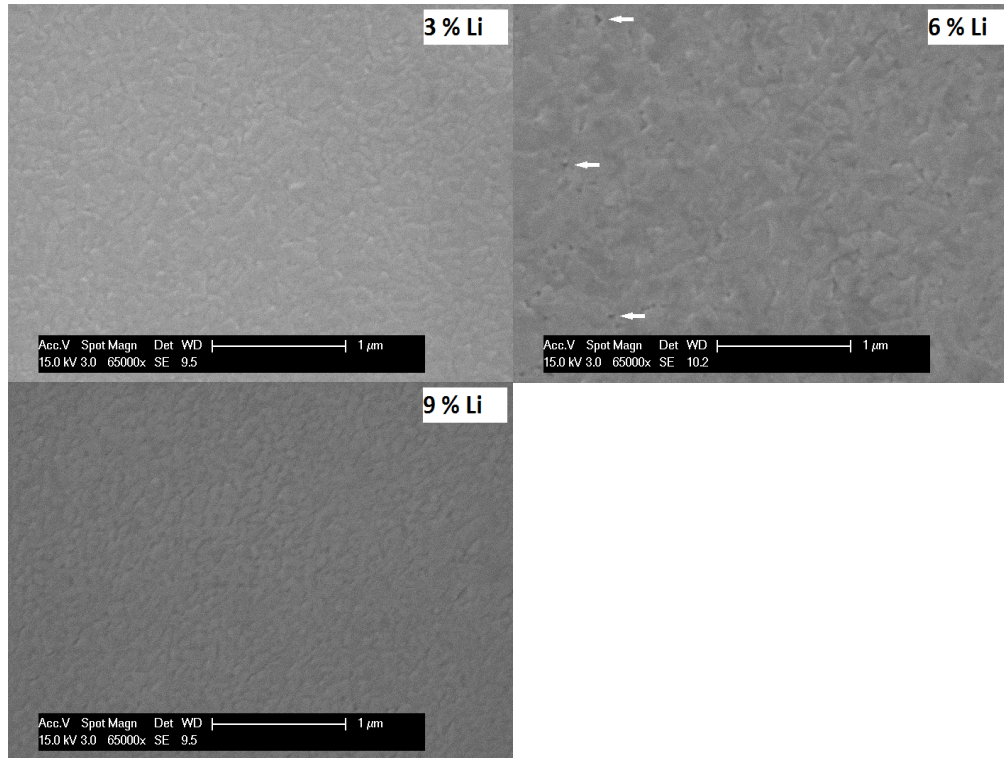


Abbildung 4.1.7-2: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Gehalten an Lithiumdotierung (Einige Poren sind markiert).

Die Leckstrommessungen der lithiumdotierten Proben mit 1,3-Propandiol als Lösungsmittel sind in Abbildung 4.1.7-3 zu sehen. Bis etwa 80 kV/cm haben alle drei Proben einen sehr ähnlichen Verlauf der Stromdichtewerte. Die Proben mit 3 % und 6 % Lithium haben dabei fast identische Stromdichten, wohingegen die Probe mit 9 % Lithiumgehalt einen etwas geringeren Leckstrom zeigt. Die Stromdichten liegen zu Beginn der Messungen zwischen 10^{-7} und 10^{-6} A/cm² und steigen auf etwa 10^{-5} A/cm² bei 80 kV/cm. Dies ist etwas höher als die 10^{-7} A/cm² bei 10 kV/cm, die von Ahn et al. [40] ermittelt wurden, und ungefähr zwei Größenordnungen mehr als die 10^{-8} A/cm² bei 10 kV/cm, die von Lai et al. [55] gemessen wurden. Bei Erhöhung der Feldstärke über 80 kV/cm hinaus vergrößern sich die Unterschiede bei den Leckstrommessungen zwischen den einzelnen Lithiumgehalten, wobei die Probe mit 6 % Lithium den geringsten Leckstrom zeigt, gefolgt von der Probe mit 3 % Lithium. Die Probe mit 9 % Lithium zeigt deutlich die höchste Stromdichte. Bei 200 kV/cm hat die Probe

mit 6 % Lithium eine Stromdichte von $2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, die Probe mit 3 % $1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ und die Probe mit 9 % $5 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$. Die Werte der Probe mit 6 % Lithiumgehalt liegen damit etwa eine Größenordnung höher als die von Lai et al. [55] bei vergleichbarer Feldstärke und nur geringfügig über denen von Ahn et al. [40]. Somit zeigen die 1,3-Propandiolbasierten, lithiumdotierten Proben vergleichbare Ergebnisse zu den etablierten methoxethanolbasierten lithiumdotierten Proben.

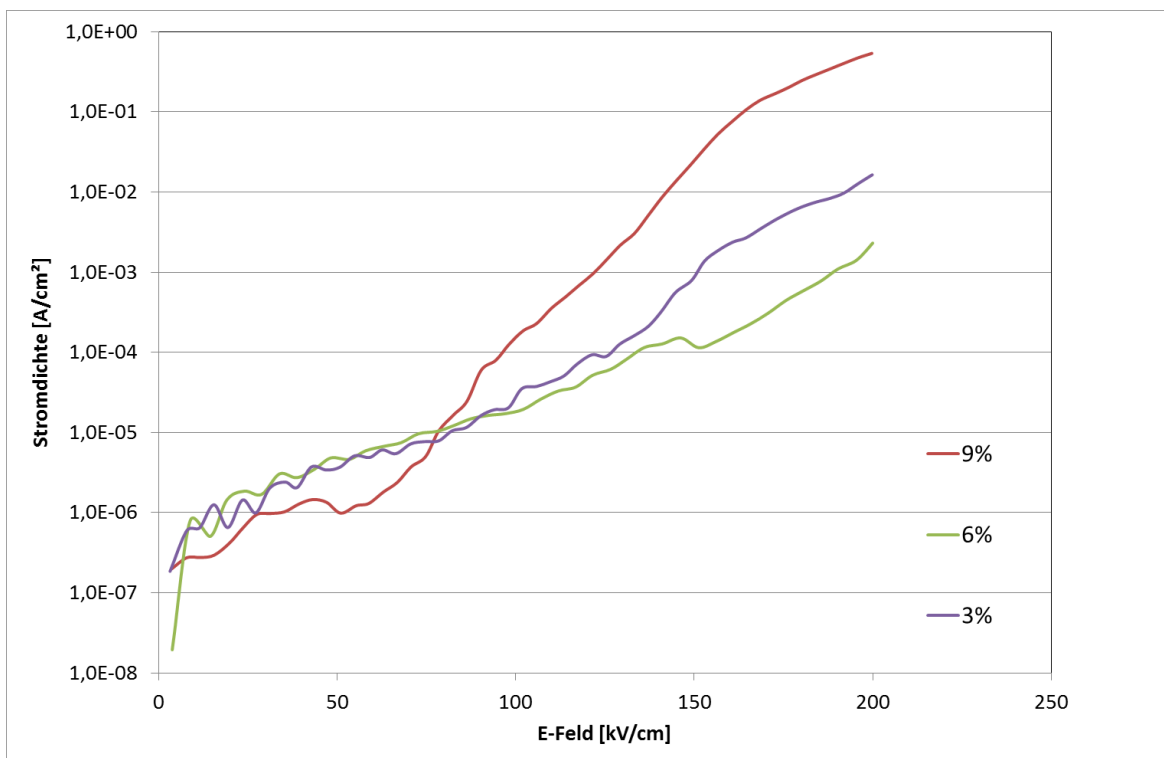


Abbildung 4.1.7-3: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3-Propandiol Basis mit Lithiumdotierung auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

Deutlicher zeigt sich der Einfluss der Lithiumdotierung bei den Hysteresemessungen in Abbildung 4.1.7-4. Die Probe mit 6 % Lithium weist eindeutig die beste Hysteresekurve mit einer remanenten Polarisation $2P_r = 20 \mu\text{C/cm}^2$ und einer Koerzitivfeldstärke $2 E_c = 220 \text{ kV/cm}$ auf. Darüber hinaus ist die Hysteresekurve bis zu Feldstärken von 500 kV/cm stabil. Dieser deutliche Unterschied im Hystereseverhalten sollte mit dem Auftreten der morphotropen Phasengrenze bei etwa 6 % Lithium in Zusammenhang stehen. Durch die Unterschiede bei der Stromdichte lässt sich, insbesondere im Vergleich zur Probe mit 3 % Lithium, der Unterschied bei den Hysteresekurven sonst nicht erklären. Ahn et al. [40] geben

einen ähnlichen $2 P_r$ Wert von $19,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ an, allerdings war die Koerzitivfeldstärke mit $2 E_c = 91 \text{ kV}/\text{cm}$ nur etwa halb so groß wie bei der vorliegenden Probe. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von denen von Lai et al. [55], wo zwar eine vergleichbare remanente Polarisation von $P_r = 9,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ gemessen wurde aber ein deutlich geringeres E_c von $36,5 \text{ kV}/\text{cm}$. Außerdem zeigte die Hysterese eine rundliche Form und war nur bis etwa $150 \text{ kV}/\text{cm}$ stabil, eher vergleichbar zu den hier gezeigten Proben mit 3 % und 9 % Lithiumgehalt.

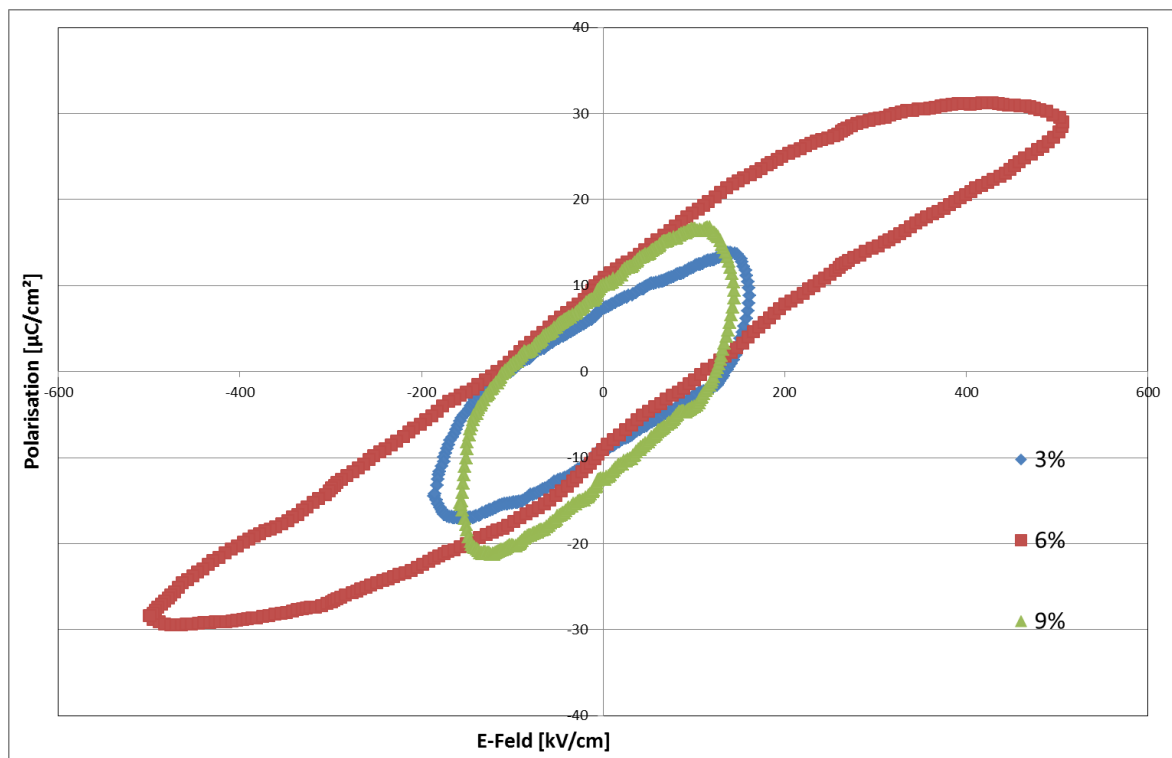


Abbildung 4.1.7-4: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf 1,3-Propandiol Basis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Die Ergebnisse der Röntgenmessungen der lithiumdotierten Proben auf Basis von Essigsäure mit 3 %, 6 % und 9 % Lithiumgehalt sind in Abbildung 4.1.7-5 dargestellt. Wie zuvor bei den Schichten auf Basis von 1,3-Propandiol treten keine Fremdphasen auf und alle Proben liegen in der pseudokubischen KNN-Struktur vor. Die Werte der Gitterkonstanten a variieren nur geringfügig von $396,4 \text{ pm}$ bis $397,4 \text{ pm}$, wie in Tabelle 4.1.7-2 zu sehen ist. Sie fallen erst leicht ab und steigen dann wieder leicht an. Dies ist genau entgegengesetzt zum Verhalten der Schichten auf 1,3-Propandiol Basis. Auch die Kristallitgröße t zeigt keinen signifikanten Einfluss der Lithiumdotierung, wie in Tabelle 4.1.7-2 zu erkennen ist. Im Vergleich zu den

1,3-Propandiol basierten Schichten, die die auch von Lai et al. [55] festgestellte (100) Orientierung zeigen, haben die essigsäurebasierten Schichten eher eine Intensitätsverteilung wie bei Pulverproben. Auch gibt es bei den Schichten auf Basis von Essigsäure keine Hinweise auf eine Strukturänderung bei zunehmender Lithiumzugabe wie diese von Guo et al. [108] und Lai et al. [55] beobachtet wurde. Eventuell unterdrücken Spannungen, die während der Temperaturbehandlung auftreten, die Strukturänderungen.

Tabelle 4.1.7-2: Gitterparameter a , Kristallitgröße t und Reflexintensitätsverhältnis (100)/(110) für die Schichten auf Essigsäurebasis mit Lithiumdotierung.

Probe	a [pm]	t [nm]	(100)/(110)
3 %	397,4	16	0,7
6 %	396,4	15	0,8
9 %	397	17	0,8

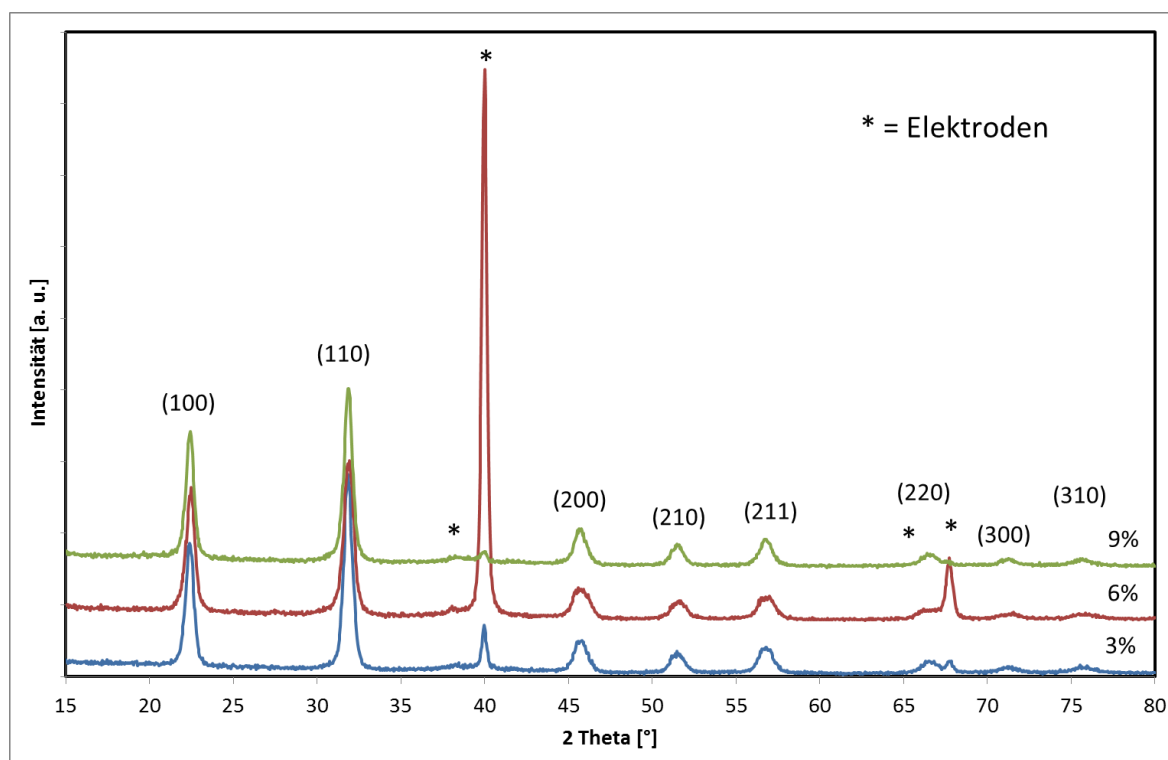


Abbildung 4.1.7-5: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Die REM-Aufnahmen der Oberfläche der lithiumdotierten Proben auf Essigsäurebasis zeigt Abbildung 4.1.7-6. Im Gegensatz zu den Proben auf 1,3-Propandiol Basis weisen hier die Proben mit 3 % und 9 % Lithiumgehalt einige Poren auf, wohingegen die Probe mit 6 % Lithiumgehalt gänzlich porenfrei ist. Der Grund dafür könnte in der Steigerung der Korngröße liegen. Diese steigt von 3 % Lithiumgehalt zu 6 % Lithiumgehalt an und fällt bei Erhöhung auf 9 % Lithiumgehalt wieder ab, wie in Abbildung 4.1.7-2 zu erkennen ist. Diese Tendenz war auch bei den 1,3-Propandiol basierten Proben zu erkennen, wenn auch nicht so ausgeprägt. Auch Lai et al. [55] stellten, wie zuvor erwähnt, bei ihren lithiumdotierten KNN-Schichten einen Anstieg der Korngröße bis 6 % Lithiumgehalt fest und bei weiterer Erhöhung wieder eine Verringerung der Korngröße. Fu et al. [114], Ahn et al. [40] und Du et al. [115] stellten ebenfalls eine Steigerung der Korngröße durch die Lithiumdotierung fest. Die beiden letztgenannten Autoren führten darauf die Reduzierung der Porosität bei den KNN-Proben zurück.

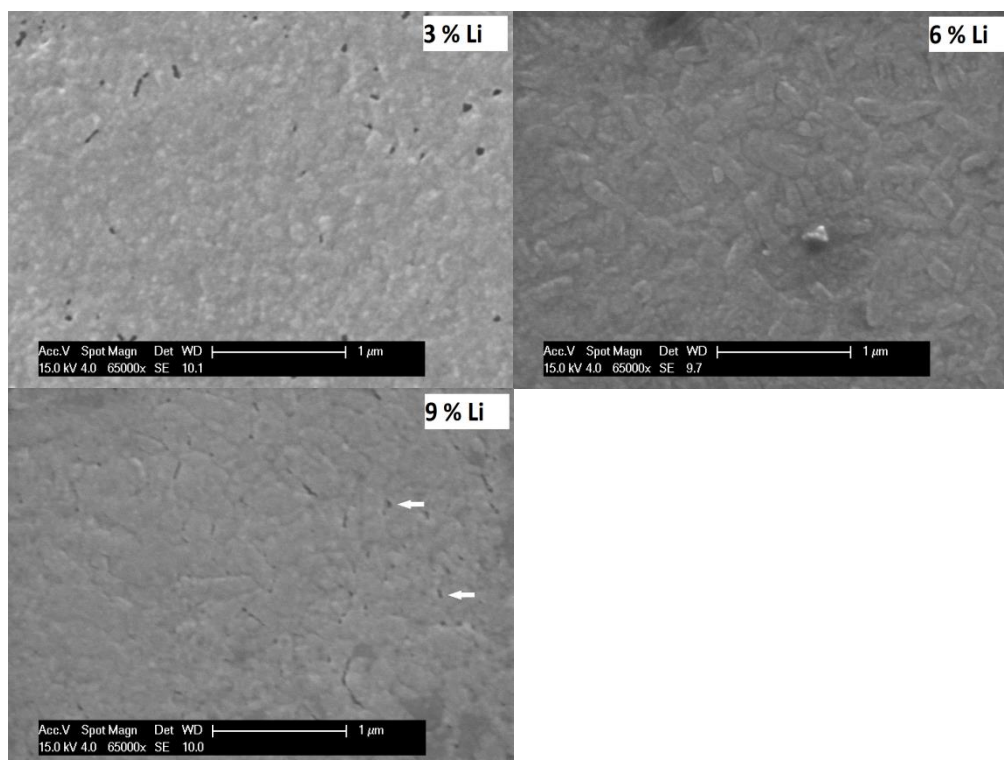


Abbildung 4.1.7-6: REM-Bilder der Oberfläche der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Lithiumdotierung (Einige Poren sind markiert).

Die Leckstromkurven der Schichten auf Basis von Essigsäure mit Lithiumdotierung sind in Abbildung 4.1.7-7 zu sehen. Die Probe mit 6 % Lithiumgehalt zeigt über den gesamten

Messbereich die geringsten Stromdichtewerte. Diese liegen etwa ein bis zwei Größenordnungen unter denen der Proben mit 3 % und 9 % Lithiumgehalt. Zu Beginn der Messung bei 10 kV/cm zeigt die Probe mit 6 % Lithium eine Stromdichte von 10^{-7} bis 10^{-6} A/cm² und steigt auf etwa 10^{-5} A/cm² bei 80 kV/cm. Dies ist vergleichbar mit der Probe auf Basis von 1,3-Propandiol. Bei Erhöhung der Feldstärke auf 150 kV/cm und 200 kV/cm steigt die Stromdichte auf 10^{-3} A/cm² beziehungsweise 10^{-2} A/cm². Dies ist jeweils etwa eine Größenordnung höher als bei der Probe auf 1,3-Propandiol Basis. Dass die Proben auf Basis von Essigsäure höhere Stromdichtewerte aufweisen als die vergleichbaren Proben auf 1,3-Propandiol Basis, hatte sich auch schon in den vorherigen Kapiteln, beispielsweise 4.1.6 und 4.1.7, gezeigt. Hier scheint sich der Trend abzuzeichnen, dass die 1,3-Propandiol basierten Schichten bessere Leistungen zeigen.

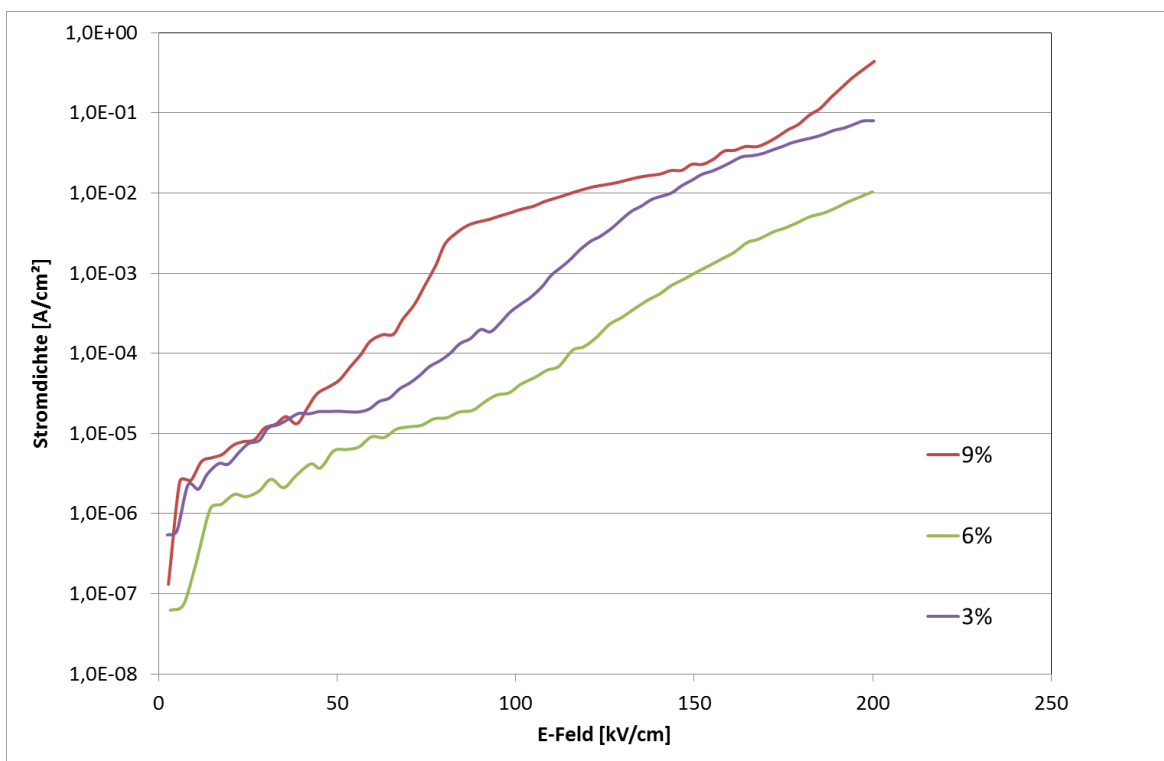


Abbildung 4.1.7-7: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit Lithiumdotierung auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.

Auch bei den essigsäurebasierten Schichten gibt es einen positiven Einfluss der Lithiumdotierung wie Abbildung 4.1.7-8 zeigt. Der Unterschied zwischen den Lithiumgehalten ist allerdings deutlich geringer als bei den 1,3-Propandiol basierten Schichten, bei denen die Probe mit 6 % Lithiumgehalt klar hervorsticht. Die Werte der remanenten Polarisation und

der Koerzitivfeldstärke steigen mit zunehmendem Lithiumgehalt an, wie aus Tabelle 4.1.7-3 zu entnehmen ist. Die Hysteresekurve der Schicht mit 9 % Lithium ist rundlicher als die der Schicht mit 6 % Lithium. Dies ist wahrscheinlich auf den höheren Leckstrom dieser Probe zurückzuführen. Die Werte der remanenten Polarisation der Schicht mit 6 % Lithiumgehalt liegen etwas oberhalb der Werte der Probe auf 1,3-Propandiol Basis. Die Koerzitivfeldstärke ist allerdings nur etwas mehr als halb so groß. Außerdem ist die essigsäurebasierte Probe nicht mit so hohen Feldstärken belastbar.

Tabelle 4.1.7-3: Werte der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke der KNN-Schichten mit Lithiumdotierung bestimmt aus den Hysteresemessungen.

Probe	$2 P_r [\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$2 E_c [\text{kV}/\text{cm}]$
3 %	18,8	111
6 %	27,6	136
9 %	35,1	197

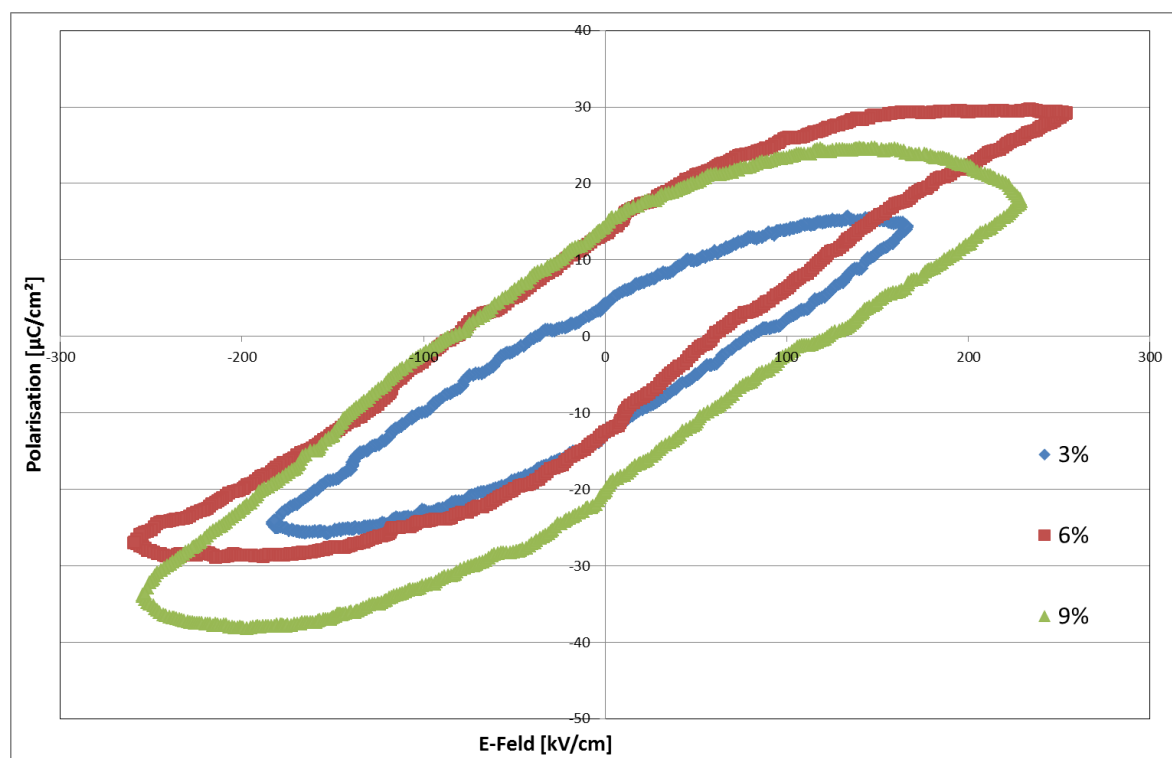


Abbildung 4.1.7-8: Hysteresemessung der KNN-Schicht auf Essigsäurebasis mit verschiedenen Lithiumgehalten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektrode.

Bei den Lithiumdotierten Proben zeigt sich eine klare Verbesserung beim Hystereseverhalten. Bei den 1,3-Propandiol basierten Proben zeigte die Probe mit 6 % Lithiumgehalt gute Ergebnisse. Dies ist wahrscheinlich auf die in der Literatur beschriebene MPB [108], [113] zurückzuführen. Weshalb sich dies bei den essigsäurebasierten Proben nicht zeigt, ist unklar. Allerdings ist auch hier eine Verbesserung des Hystereseverhaltens zu beobachten, was der Vergleich mit den Proben ohne Nachbehandlung aus Kapitel 4.1.5 ergibt. Das Auftreten einer Fremdphase bei über 8 % Lithium oder die Strukturänderung bei über 6 % Lithium konnten bei den untersuchten Schichten nicht festgestellt werden. Eventuell werden diese aufgrund von Spannungen, die während der Temperaturbehandlung entstehen, unterdrückt. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass ein positiver Effekt der Lithiumdotierung auf die Hystereseigenschaften der KNN-Schichten gezeigt werden konnte.

4.1.8 Diffusion aus der Adhäsionsschicht des Substrates in die KNN-Schicht

Wie schon zuvor erwähnt, sind die unbefriedigenden Isolationseigenschaften und der daraus resultierende hohe Leckstrom das Hauptproblem bei Sol Gel basierten KNN-Schichten [116]. Die Volatilität der Alkalielemente während der Temperaturbehandlung wird als Hauptgrund für die hohen Leckströme angesehen [40], [117]. Um die Verluste an Alkalielementen auszugleichen, wird den Lösungen ein Überschuss an Alkalielementen zugegeben. Allerdings gibt es Hinweise, dass die Volatilität der Alkalielemente nicht die einzige Ursache für die hohen Leckströme ist. So kann man in der Literatur für ähnliche Temperaturführungen eine breite Spanne an Überschüssen von einigen Prozent bis zu über 20 % finden und dennoch teilweise recht hohe Leckströme. Ein anderer wichtiger Faktor bei der Schichtherstellung ist das Substrat. Die meisten KNN-Schichten werden auf Pt/Ti/SiO₂/Si-Wafern hergestellt. Das Platin dient hierbei als untere Elektrode für die elektrische Charakterisierung, das Titan als Adhäsionsschicht und das Siliziumdioxid als Diffusionsbarriere für das Silizium. Es ist schon von PZT bekannt, dass bei solchen Substraten das Titan durch die Platinschicht in die ferroelektrische Schicht eindiffundieren kann. Bei PZT ist dies kein Problem, da die Schicht ohnehin schon Titan enthält. Im Gegensatz dazu wirkt das eindiffundierende Titan bei einer KNN-Schicht wie eine Dotierung und erhöht dadurch den Leckstrom. Im nachfolgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen von KNN-Schichten auf Basis von 1,3-Propandiol auf Substraten mit Titan- und zum Vergleich Chrom-Adhäsionsschichten dargestellt. Die Substrate bestanden dabei aus (100) orientierten Siliziumwafern mit 200 nm thermisch aufgewachsenem Siliziumdioxid. Darauf wurden bei Raumtemperatur 20 nm Chrom bzw. Titan aufgesputtert und abschließend 150 nm Platin bei 300 °C abgeschieden. Als Proben wurden jeweils Schichten auf Substraten mit Chrom-Adhäsionsschicht und Titan-Adhäsionsschicht mit und ohne thermischer Nachbehandlung für 15 min. bei 650 °C hergestellt und charakterisiert.

Um den Umfang der Diffusion von Chrom und Titan aus dem Substrat in die KNN-Schicht zu untersuchen, wurden SIMS-Tiefenprofile aufgenommen. Die SIMS-Tiefenprofile der KNN-Schichten mit Chrom- und Titan-Adhäsionsschicht mit und ohne thermische Nachbehandlung sind in Abbildung 4.1.8-1 zu sehen. Die KNN-Schichten waren etwa 200 nm dick. Alle Messkurven sind in Intensität und Zeit normalisiert. Für die Normalisierung der Intensität wurde das Sauerstoffsignal (nicht dargestellt in Abb. 4.1.8-1) verwendet, da es als Matrixsignal eine hohe und konstante Zählrate über die gesamte Schichtdicke bei allen

Schichten hat. Für die Normalisierung der Zeitachse wurde der Anstieg des Platinsignals gewählt. Dieses zeigt das Ende der KNN-Schicht an. Bei den Titanprofilen ergibt sich für beide Proben, mit und ohne Anlassschritt, über die gesamte Dicke ein ähnlicher Verlauf. Die Probe mit Anlassschritt (Ti 600/650) zeigt meist, wie erwartet, eine höhere Zählrate, aufgrund der höheren thermischen Energie, als die Probe ohne Anlassschritt (Ti 600).

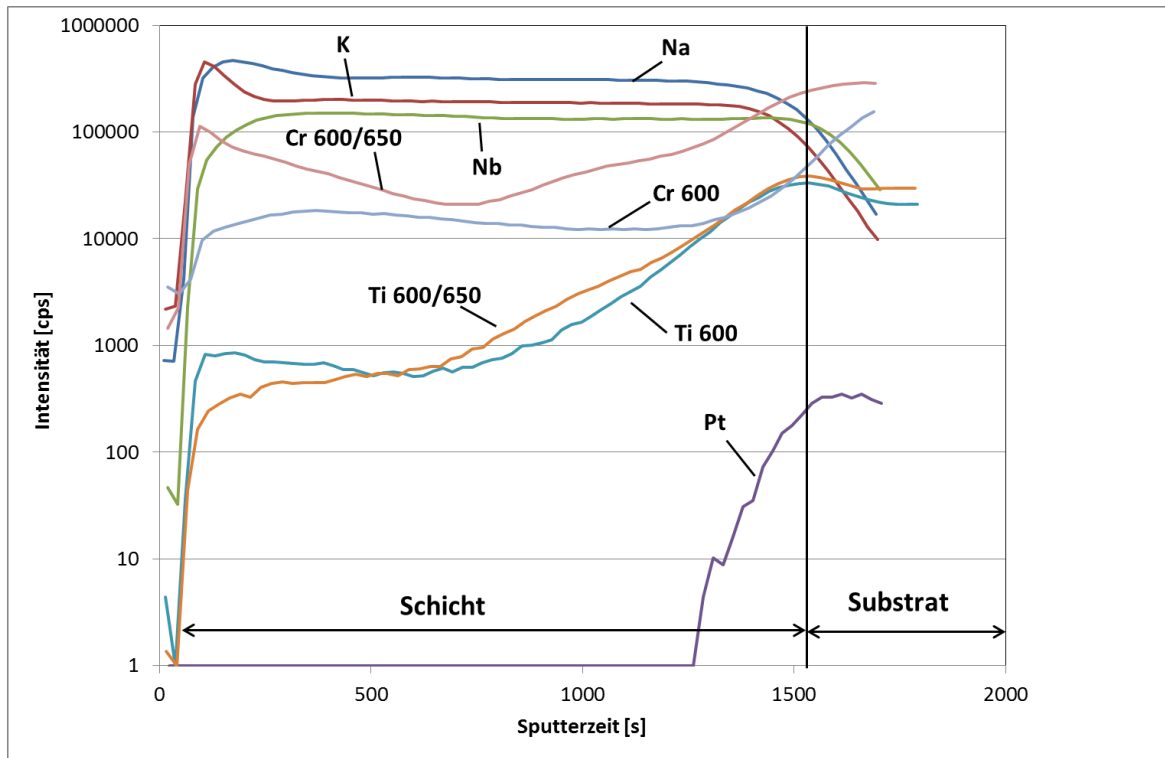


Abbildung 4.1.8-1: SIMS Tiefenprofile der KNN-Schichten mit Cr und Ti als Adhäsionsschicht mit und ohne thermischer Nachbehandlung. Die Sputterzeit korreliert mit der Tiefe.

Ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch für die Proben mit Chrom-Adhäsionsschicht in Abbildung 4.1.8-1. Die Probe mit Anlassschritt (Cr 600/650) hat eine höhere Zählrate über die gesamte Schichtdicke. Im Vergleich ist die Zählrate und damit die korrespondierende Diffusion bei den Proben mit Chrom-Adhäsionsschicht deutlich höher. Auch ohne Anlassschritt ist die Chromzählrate höher als die Titanzählrate mit Anlassschritt. Auch wenn es generell problematisch ist, Intensitäten bei SIMS-Messungen zu vergleichen, hat die Aussage Bestand, wenn die Intensitäten von Chrom und Titan auf denselben Endwert normalisiert werden. So kann die Feststellung getroffen werden, dass beide Adhäsionsschichten durch das Platin hindurch in hohem Maße in das KNN eindiffundieren, wobei Chrom deutlich stärker diffundiert als Titan. Im Gegensatz dazu zeigt die Platinzählrate

einen sehr steilen Anstieg. Daraus kann geschlossen werden, dass Platin fast nicht in die KNN-Schicht diffundiert. Abgesehen von der Region an der Grenzfläche ist die Zählrate des Platins kaum nachweisbar in der KNN-Schicht. Darüber hinaus lässt sich für die Zählrate von Natrium und Kalium, außer an der Oberfläche, keine Schwankung feststellen. Damit sind die Alkali-elemente homogen in der Schicht verteilt. (Die Pt, Na, K und Nb Daten sind exemplarisch von der Probe Ti 600/650).

Die XRD-Messungen zur Untersuchung des Einflusses der Eindiffusion der Elemente aus der Adhäsionsschicht des Substrates mit und ohne Anlassschritt auf die Phasenzusammensetzung und Kristallstruktur der KNN-Schichten sind in Abbildung 4.1.8-2 gezeigt. Die Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht kristallisieren in der pseudokubischen KNN-Phase ohne Fremdphasen. Im Gegensatz dazu treten bei den Schichten mit Chrom-Adhäsionsschicht zusätzliche Reflexe auf, wie in Abbildung 4.1.8-2 zu sehen. Die zusätzlichen Reflexe sind in der Probe mit Anlassschritt (Cr 600/650) stärker ausgeprägt. Die Probe Cr 600 ohne Anlassschritt zeigt deutlich schwächere KNN-Reflexe. Die große Menge an eindiffundiertem Chrom scheint den Kristallisationsprozess zu stören. Eventuell behindert die hohe Anzahl an Sauerstoffleerstellen, die gebildet werden, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten (siehe Gl. 4 am Ende des Kapitels), die Ausbildung der Perowskitstruktur. Auch der Ersatz von Nb^{5+} durch Cr^{3+} kann zur Unterdrückung der Strukturbildung beitragen. Außer diesem Effekt führt die Bildung von Sauerstoffleerstellen und der Ersatz von Nb^{5+} durch Cr^{3+} zur Bildung einer Fremdphase, da die Stöchiometrie des KNN nicht mehr korrekt eingehalten wird. Wegen der geringeren Temperatur und dem geringen Maß an Chrom-Diffusion bildet sich möglicherweise die Fremdphase in der Probe Cr 600 schwächer aus. Die ausgeprägte Diffusion des Chroms scheint die einzige plausible Ursache für das Auftreten der Fremdphase zu sein, da es sonst keine Unterschiede bei der Herstellung der Schichten auf den Substraten mit Titan- und Chrom-Adhäsionsschicht gab. Die Bestimmung der Fremdphase ist schwierig, da die Reflexe recht klein und breit sind. Es handelt sich aber wahrscheinlich um $\text{K}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{49}$ (ICSD 00-031-1065) und Na_4CrO_4 (ICSD 00-028-1078). Neben der Fremdphase ist auch ein Effekt der Chromdiffusion auf den Gitterparameter a festzustellen, wie an der Verschiebung der Reflexe in Abbildung 4.1.8-2 zu erkennen ist. Für die Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht ist der Gitterparameter a in beiden Fällen mit und ohne Anlassschritt 397 pm. Dieser Wert stimmt mit dem in den vorigen Kapiteln ermittelten Werten und dem aus der ICDD card 04-007-9790 (397,9 pm) gut überein. Im Gegensatz dazu ist der

Gitterparameter a bei den Schichten mit Chrom-Adhäsionsschicht mit $a = 393 \text{ pm}$ (Cr 600) und $a = 394 \text{ pm}$ (Cr 600/650) kürzer. Tanaka et al. [30] berichteten von einem Gitterparameter a von 391 pm . Sie gaben an, dass die Differenz durch Spannungen durch das Substrat während der Herstellung hervorgerufen wurde. Die Eindiffusion des Chroms könnte durch die Bildung der Sauerstoffleerstellen Gitterverspannungen hervorrufen, die die Gitterkonstante beeinflussen. Gleichmaßen könnte der Ersatz von Nb^{5+} durch Cr^{3+} wirken. Beides könnte Spannungen verursachen, die zu einer kürzeren Gitterkonstanten a führen. Bei den Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht ist die Menge des eindiffundierten Titans deutlich geringer als die des Chroms bei Schichten mit Chromadhäsionsschicht und damit auch die Anzahl der Sauerstoffleerstellen und der ersetzten Nb^{5+} , wodurch weniger Spannungen entstehen. Dadurch liegt der Wert der Gitterkonstanten näher am Pulverwert. In den XRD-Messungen konnten somit klare Unterschiede bei der Phasenzusammensetzung wie auch bei den Gitterparametern für die KNN-Schichten mit Chrom- und Titan-Adhäsionsschicht gezeigt werden.

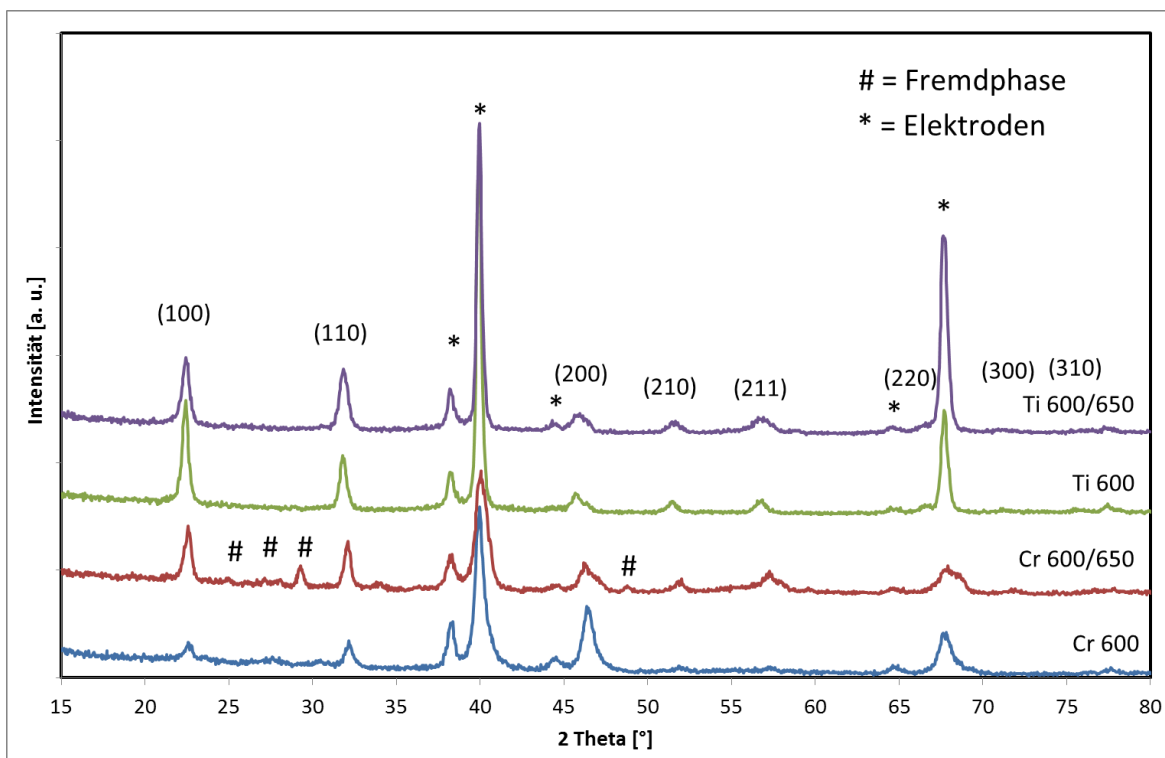


Abbildung 4.1.8-2: XRD-Messung der KNN-Schichten mit Chrom- und Titan-Adhäsionsschicht mit und ohne Anlassschritt.

Um den Einfluss der verschiedenen Adhäsionsschichten des Substrates auf die Morphologie der Oberfläche der KNN-Schichten zu prüfen, wurden REM-Aufnahmen der Oberfläche der Proben gemacht. Die REM-Aufnahmen der KNN-Schichten mit Chrom- und Titan-Adhäsionsschicht mit und ohne thermische Nachbehandlung sind in Abbildung 4.1.8-3 dargestellt. Die KNN-Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht sind beide frei von Riss- und Porenbildung, wie in Abbildung 4.1.8-3 zu sehen ist. Die Probe mit Anlassschritt (Ti 600/650) zeigt eine klar sichtbare Kornstruktur. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe ohne Anlassschritt (Ti 600) nur eine schwer zu erkennende Kornstruktur. Bei den Proben mit Chrom-Adhäsionsschicht verhält es sich anders: Beide zeigen Porenbildung. Die Probe Cr 600 ohne Anlassschritt hat hauptsächlich kleinere Poren, wohingegen die Probe Cr 600/650 mit Anlassschritt größere Poren aufweist. Beide Schichten haben eine signifikant rauere Oberfläche als die Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht. Die raue Oberfläche ist wahrscheinlich eine Konsequenz aus der gestörten Strukturbildung aufgrund der Sauerstoffleerstellen und des Ersatzes des Nb^{5+} , wie im Abschnitt zuvor beschrieben. Die Körner wachsen nicht gleichmäßig wegen der gestörten Struktur. Die starke Chromdiffusion verschlechtert offensichtlich die Morphologie der Oberfläche der KNN-Schichten. Abbildung 4.1.8-4 zeigt die REM-Aufnahme der Bruchkanten der Schichten mit Chromadhäsionsschicht mit und ohne thermische Nachbehandlung. Die REM-Aufnahmen sollten Aufschluss darüber geben, ob die Poren, die auf der Oberfläche zu sehen sind, auch im Inneren der Schicht vorhanden sind. Bei der Probe Cr600 wurde eine Stelle aufgenommen, an der die Oberfläche porenfrei war. Auch im Inneren der Probe zeigt sich an dieser Stelle keine Porosität. Bei der Probe Cr600/650 ging der Bruch durch eine Stelle, an der an der Oberfläche eine Pore war, wie die Einbuchtung an der Oberfläche zeigt. Auch unterhalb der Einbuchtung sind Hohlräume zu erkennen. Es hat den Anschein, als ob es bei der Schicht mit thermischer Nachbehandlung auch Porosität im Inneren der Schicht gibt.

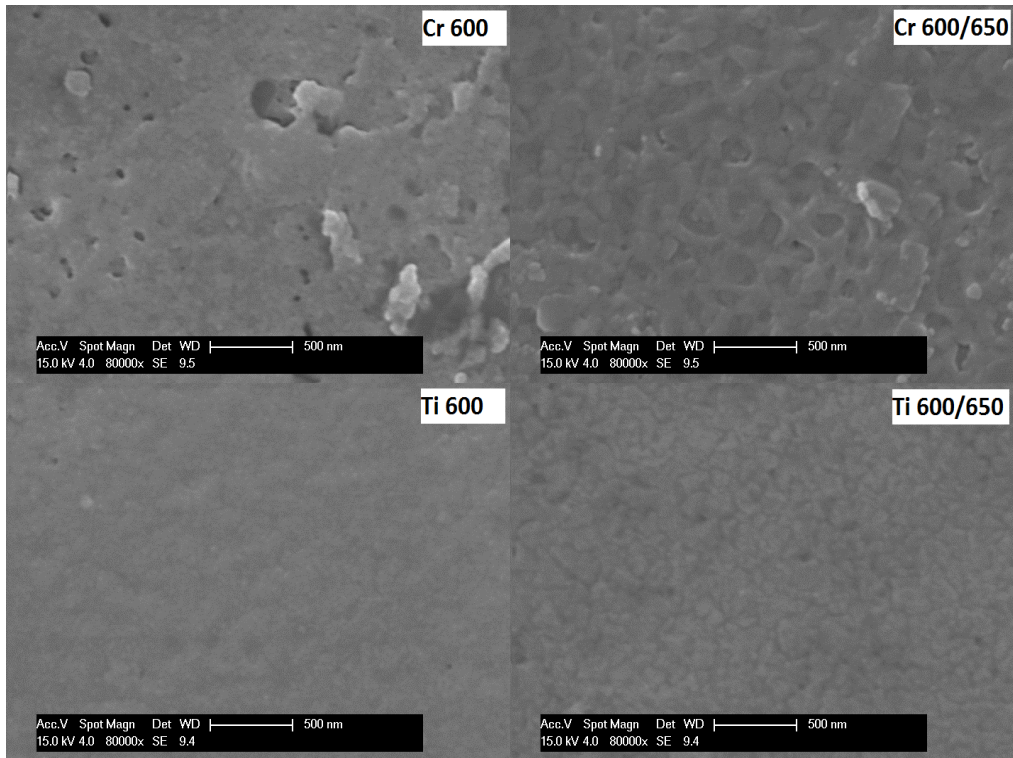


Abbildung 4.1.8-3: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Schichten mit Cr- und Ti-Adhäsionsschicht mit und ohne thermischer Nachbehandlung.

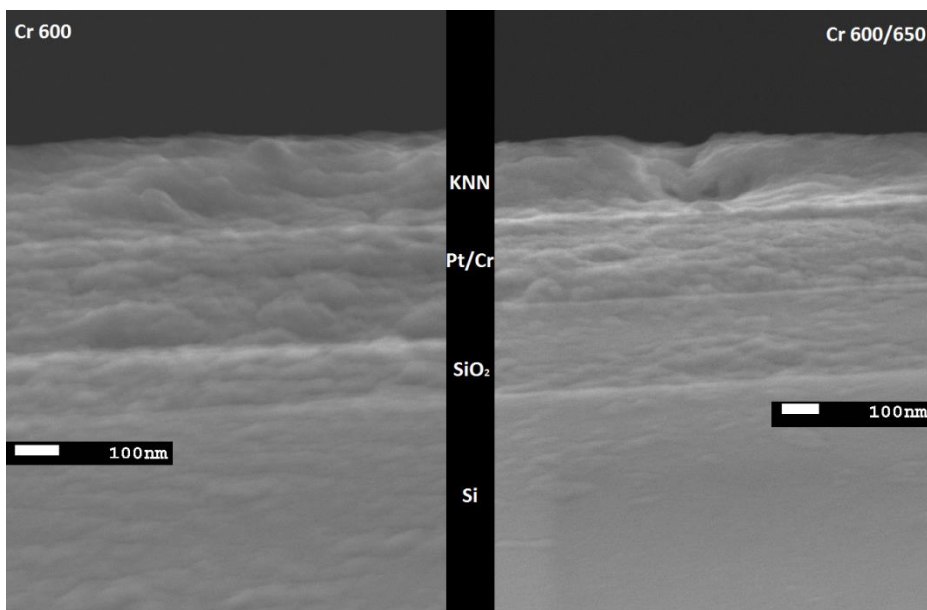


Abbildung 4.1.8-4: REM-Aufnahmen der Bruchkanten der KNN-Schichten mit Cr-Adhäsionsschicht mit und ohne thermische Nachbehandlung.

Um die elektrischen Eigenschaften der KNN-Schichten zu untersuchen, wurden die in Abbildung 4.1.8-5 gezeigten Leckstrommessungen an den Proben mit Titan und Chrom Adhäsionsschicht des Substrates mit verschiedenen Wärmebehandlungen durchgeführt. Dabei zeigten die KNN-Schichten, die auf Substraten mit Titan-Adhäsionsschicht hergestellt worden waren, deutlich geringere Stromdichten als die Schichten auf Substraten mit Chrom-Adhäsionsschicht. Die Stromdichte für die Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht betrug 10^{-6} bis 10^{-5} A/cm² bei einem elektrischen Feld von 20 kV/cm. Die Stromdichte stieg auf 10^{-4} A/cm² bei 100 kV/cm und 10^{-3} A/cm² bei 200 kV/cm. Dabei waren nur geringfügige Unterschiede zwischen den Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht mit (Ti 600/650) und ohne (Ti 600) Anlassschritt feststellbar. Vielleicht wurde die ausgeprägtere Titandiffusion der Schicht mit Anlassschritt, die bei den SIMS-Messungen in Abbildung 4.1.8-1 zu sehen war, durch Unterschiede in der elektronischen Struktur aufgrund veränderter Oxidationszustände wegen des Anlassschrittes kompensiert. Eine Verbesserung der elektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften durch einen Anlassschritt hatte sich auch schon in Kapitel 4.1.5 gezeigt. Die Werte der Stromdichte der Proben mit Titan-Adhäsionsschicht liegen, wie zu erwarten, im Bereich der vorherigen Messreihen. Ahn et al. [33] und Tanaka et al. [46] gaben Stromdichten von 10^{-6} – 10^{-5} A/cm² bei 50 - 60 kV/cm an. Diese Werte sind etwas geringer als die der Proben in diesem Kapitel, wie ein Vergleich mit Abbildung 4.1.8-5 zeigt. Nakashima et al. [26] gaben für ihre beiden Proben Stromdichtewerte von 10^{-5} A/cm² für die eine Probe und 10^{-3} A/cm² für die andere Probe bei 150 kV/cm an. Die Stromdichtewerte der hier gezeigten Proben mit Titan-Adhäsionsschicht liegen zwischen diesen beiden Werten bei vergleichbarer Feldstärke.

Die Proben mit Chrom-Adhäsionsschicht haben um einige Größenordnungen höhere Stromdichten, wie Abbildung 4.1.8-5 zeigt. Bei geringen elektrischen Feldern ist die Stromdichte zwischen 0,1 und 1 A/cm² und steigt schnell an bei Erhöhung der anliegenden Feldstärke auf 10 A/cm². Die deutlich höheren Stromdichten der Schichten mit Chrom-Adhäsionsschicht müssen durch die ausgeprägtere Diffusion des Chroms, die in Abbildung 4.1.8-1 zu sehen ist, hervorgerufen werden. Zusätzlich zur ausgeprägteren Diffusion des Chroms generiert jedes Chromion zwei Ladungsträger, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, wohingegen jedes eindiffundierte Titanion nur einen Ladungsträger generiert. Das Titan wie auch das Chrom besetzen dabei den B-Platz des Nb⁵⁺ in der Perowskitstruktur des KNN wegen des ähnlichen Ionenradiuses (Cr³⁺ = 64 pm, Ti⁴⁺ = 61 pm, Nb⁵⁺ = 69 pm). Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, können Löcher gebildet werden nach Gleichung (1) und Gleichung (2) oder es werden Sauerstoffleerstellen gebildet nach Gleichung (3) und

Gleichung (4) oder beides zugleich. In beiden Fällen, bei Löchern und Sauerstoffleerstellen, ruft dieselbe Menge eindiffundierten Chrms mehr Ladungsträger und damit einen höheren Leckstrom hervor als die Titandiffusion. Dieser Effekt, zusammen mit der gestörten Gitterstruktur, der Bildung einer Fremdphase und den Auswirkungen auf die Oberflächenmorphologie, führen zu den schlechten elektrischen Eigenschaften der Schichten auf Substraten mit Chrom-Adhäsionsschicht.

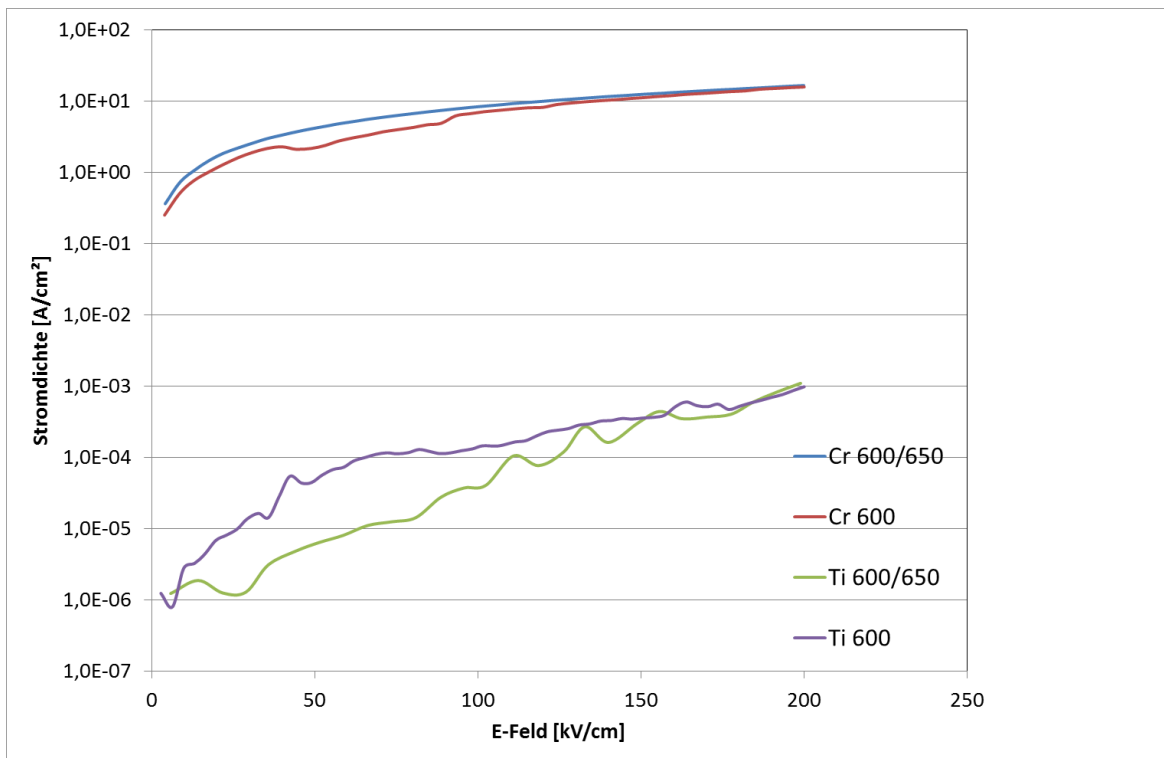
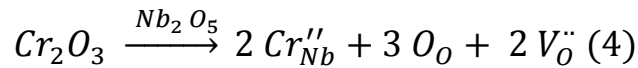
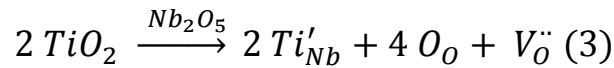
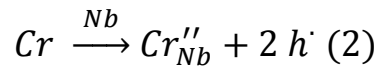
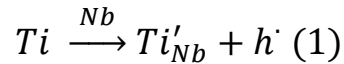


Abbildung 4.1.8-5: Leckstrommessungen der KNN-Schichten mit Chrom- und Titan-Adhäsionsschicht mit und ohne Anlassschritt.

Die Adhäsionsschicht von platinbeschichteten Silizium Wafern hat einen starken Einfluss auf die Eigenschaften Sol Gel basierter KNN-Schichten. SIMS-Tiefenprofile zeigten, dass sowohl Chrom als auch Titan während der Temperaturbehandlung in die KNN-Schicht diffundieren. Dabei diffundiert das Chrom in deutlich größerem Umfang in die Schicht ein. Bei den Schichten mit Chrom-Adhäsionsschicht führt die ausgeprägte Diffusion zum Auftreten einer Fremdphase und zur Porenbildung. Auch die elektrischen Eigenschaften werden durch die Chromdiffusion signifikant verschlechtert. Die Stromdichte ist bei den Schichten mit Chrom-Adhäsionsschicht um vier Größenordnungen höher als bei den Schichten mit Titan-Adhäsionsschicht bei vergleichbarer Feldstärke. Es zeigte sich, dass die Eindiffusion aus dem Substrat im Falle des Chroms bis zur vollkommenen Unbrauchbarkeit der KNN-Schicht führen kann. Auch wenn dies bei Titan-Adhäsionsschichten nicht der Fall ist, sollte auch deren Einfluss nicht unterschätzt werden. Eine Unterbindung der Titandiffusion, sei es durch Ersatz der Titan Schicht durch beispielsweise Aluminiumoxid [118] oder durch Aufbringen einer geeigneten Diffusionsbarriereschicht auf dem Platin, sollte zu einer deutlichen Reduzierung der Stromdichten beitragen. Gleichzeitig könnte bei geeigneter Wahl der Barriereschicht eine Texturierung der KNN-Schichten erzeugt werden und auftretende Spannungen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten während der Temperaturbehandlung reduziert werden. Dies könnte zu einer zusätzlichen Verbesserung der Eigenschaften der KNN-Schichten beitragen. Somit bleibt festzuhalten, dass auch auf Seiten des Substrates noch ein Verbesserungspotential vorhanden ist.

4.1.9 Zusammenfassung und Ausblick für die KNN-Schichten

Zu Beginn der Arbeit war das erste Ziel, neue Sole für die KNN Schichtherstellung zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Soltypen auf ihre Verwendbarkeit für die KNN-Schichtherstellung untersucht. Dabei zeigte sich, dass es deutliche Unterschiede bei der Eignung der Sole für KNN-Schichten gab. So waren Sole vom Pechini Typ aufgrund ihrer Tendenz zur Poren- und/oder Rissbildung nicht für die Schichtherstellung geeignet. Sole, in denen Diol als Lösungsmittel verwendet wurden, zeigten im Gegensatz dazu gute Ergebnisse, weshalb Sole auf Basis von 1,3-Propandiol in weiteren Versuchsreihen untersucht wurden. Die ebenfalls eingesetzten Triole waren hingegen nicht verwendbar, da aufgrund der starken Vernetzung die Viskosität deutlich anstieg und somit keine Beschichtung mehr möglich war. Zuletzt wurde ein Sol auf Basis von Essigsäure als Lösungsmittel untersucht. Dabei ergaben sich, wie bei den Diolen, gute Ergebnisse, weshalb dieses Sol ebenfalls untersucht wurde. Somit konnten zwei neue Sole für die KNN-Schichtherstellung entwickelt und in weiteren Versuchsreihen optimiert werden.

Als erstes wurde der Einfluss eines Überschusses der Alkalielemente Natrium und Kalium betrachtet. Dabei zeigte sich, dass bei einem geringen Überschuss die Elementverteilung inhomogen war, was zur Bildung unerwünschter Zweitphasen führte und sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften auswirkte. Bei höheren Überschüssen war die Elementverteilung hingegen homogen. Ein Überschuss von 20 % Natrium und Kalium erwies sich als Optimum. Bei diesen Proben waren die elektrischen Eigenschaften am besten und es traten keine Zweitphasen auf. Bei höheren Überschussgehalten verschlechterten sich die elektrischen Eigenschaften wieder, weshalb für die weiteren Untersuchungen ein Überschuss von 20 % verwendet wurde. Da es in der Literatur Veröffentlichungen gibt, die eine unterschiedliche Volatilität von Natrium und Kalium feststellen, wobei sowohl eine höhere Volatilität von Natrium wie auch von Kalium festgestellt wurde, wurden Proben mit verschiedenen Natrium-zu-Kalium-Verhältnis hergestellt und charakterisiert. Dabei konnten aber keine Verbesserungen gegenüber den Proben mit stöchiometrischem Überschuss festgestellt werden. Daher wurde bei den folgenden Untersuchungen weiter mit gleichverteiltem Überschuss gearbeitet.

Durch eine Optimierung des Temperaturprogrammes ließen sich deutliche Verbesserungen der Schichteneigenschaften erzielen. Es zeigte sich, dass eine Kombination aus einer niedrigen Kalzinierungstemperatur zusammen mit einem Anlassschritt zu niedrigen Leckstromwerten und guten Hystereseeigenschaften führte. Damit ließen sich Schichten mit vergleichbaren

Eigenschaften zu den bisher gebräuchlichen Methoxyethanol basierten KNN-Schichten aus der Literatur herstellen.

Bei den Versuchen zur Mangandotierung ließ sich eine Verbesserung des Hystereseverhaltens bei Manganzugabe beobachten. Ein ähnliches Bild ergab sich bei den Versuchen zur Lithiumdotierung. Auch hier führte die Lithiumdotierung zu einer Verbesserung des Hystereseverhaltens der dotierten KNN-Schichten. Allerdings ist die jeweilige Dotierkonzentration noch zu optimieren.

Die Eindiffusion von Elementen aus dem Substrat in die KNN-Schicht wurde ebenfalls untersucht. Es ist seit langem bekannt, dass Titan aus der Haftschrift des Substrats in die ferroelektrischen Schichten diffundiert. Bei PZT war dies kein Problem, da die Schicht schon Titan enthält. Bei KNN hingegen wirkt dies wie eine Dotierung und erhöht den Leckstrom. Ein Vergleich mit Substraten mit Chromhaftschrift zeigte, dass die bei diesen stärker auftretende Diffusion zu einer vollkommenen Unbrauchbarkeit der Schicht führen kann. Auch wenn dies bei den Substraten mit Titanhaftschrift nicht der Fall ist, sollte der Einfluss des Titans nicht unterschätzt werden. Ein Unterbinden der Titandiffusion durch geeignete Maßnahmen sollte zu einer deutlichen Verbesserung der Eigenschaften der KNN-Schichten beitragen.

Durch Kombination der zuvor gezeigten Einflussparameter wie Dotierungen und darauf abgestimmten Temperaturprogrammen und Verbesserungen auf Seiten des Substrates kann eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften der KNN-Schichten erzielt werden. Dadurch sollte sich die derzeit noch vorhandene Lücke zur Einsetzbarkeit der KNN-Schichten schließen lassen.

4.2 Komposit-Schichten

Aufgrund von Umweltschutzbelangen zählen heutzutage Energiesparen, Miniaturisierung und Integration von Bauteilen zu den drängenden Aufgaben. Aufgrund dessen gibt es ein wachsendes kommerzielles Interesse an miniaturisierten Bauteilen wie mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) [119]. Solche MEMS haben eine typische Dicke von $1\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$ und Flächen von μm^2 bis cm^2 [120]. Dieser Schichtdickenbereich ist mittels konventioneller Beschichtungstechniken wie Sol Gel, Sputtern oder PLD aufgrund der geringen Abscheideraten schwer zu erreichen [121]. Außerdem kommt bei diesen Abscheidungsverfahren erschwerend noch das hohe Maß an Spannungen hinzu, die bei der Abscheidung erzeugt werden und zur Rissbildung führen können [122]. Der konventionelle Bulkkeramik Herstellungsprozess ist als Alternative auch ungünstig, da das Schneiden, Läppen und Polieren sehr zeitaufwendig sind [122]. Der traditionelle Prozess zur Herstellung von Schichten mit einer Dicke von mehr als $15\text{ }\mu\text{m}$ ist das screen printing [123]. Allerdings hat auch der screen printing Prozess einige Nachteile. So ist die Dichte der hergestellten Schichten meist recht gering und es werden bei der Herstellung lange Temperzeiten mit über $800\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt, was zu Schäden an der Zwischenschicht zwischen Elektrode und Wafer führen kann [124]. Um diese Probleme zu überwinden, haben Barrow et al. [125] eine neue Methode entwickelt, um Schichten mit einer Dicke von $1\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$ herzustellen. Um diese Dickschichten zu produzieren, gaben sie keramisches Pulver zu einer Sol Gel Lösung. Die Vorteile dieser Methode liegen in den geringen Material- und Gerätekosten sowie den geringen Temperaturen bei der Temperaturbehandlung [126]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden KNN-Komposit-Dickschichten durch die Inkorporation von KNN-Pulver in eine KNN-Sol-Gel-Matrix erstmals hergestellt. Als Sol wurde das im ersten Abschnitt untersuchte Sol auf Basis von 1,3-Propandiol gewählt. Das KNN-Pulver wurde mittels eines Pechini Prozesses [85] ebenfalls im Labor hergestellt.

4.2.1 Pulvergehalte

Als erstes wurden verschiedene Mengen KNN-Pulver pro Milliliter Lösung untersucht. Dazu wurden Lösungen des 1,3-Propandiol basierten Sols mit 0,25 g/ml, 0,5 g/ml, 1 g/ml und 1,5 g/ml Pulver hergestellt und damit KNN-Kompositschichten abgeschieden und charakterisiert.

Die Morphologie der Oberfläche der KNN-Kompositschichten wurde mit Hilfe der REM-Aufnahmen, die in Abbildung 4.2.1-1 zu sehen sind, charakterisiert. Bei allen Proben zeigt sich die breite Verteilung der Pulverpartikelgröße. Diese reicht von unter 100 nm bis zu Mikrometer großen Partikeln. Die Pulverpartikel sind nicht dicht gepackt. Es befinden sich zwischen ihnen viele Lücken bis hin zu Mikrometer großen Löchern. Die Kavitäten und Löcher sind nicht mit Sol aufgefüllt. Daher sind die Pulverpartikel nicht in eine Sol Matrix eingebettet. Die Pulverpartikel sind vielmehr mit dem Sol benetzt und werden dadurch zusammengeklebt. Abbildung 4.2.1-2 zeigt eine schematische Schnittzeichnung der Schichtstruktur zum besseren Verständnis. Auf dem dunkelgrauen Substrat befindet sich die KNN-Kompositschicht aus den hellgrauen Pulverpartikeln, die vom schwarzen Sol benetzt sind. Die Pulverpartikel sind nicht wie vorgesehen komplett von einer Sol Matrix umgeben, wie direkt am Übergang Schicht-zu-Substrat angedeutet. Dadurch und durch die große Partikelgrößenverteilung kommt die hohe Rauheit der Schichten, die auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2.1-1 wie auch bei den Profilometermessungen in Abbildung 4.2.1-3 zu sehen ist, zustande. Wie zu erwarten ist, nimmt die Schichtdicke mit steigendem Pulvergehalt zu. Die Rauheit der Schichten nimmt ebenfalls mit dem Pulvergehalt zu. Die Schicht mit 0,5 g/ml Pulver hat die glatteste Oberfläche. Bei der Probe mit 0,25 g/ml ist der Pulvergehalt so gering, dass auch bei mehrlagigen Proben teilweise noch das Substrat durchschimmert. Deshalb sind diese Proben nur mit einer höheren Lagenzahl verwendbar. Bei Pulvergehalten von 1 g/ml und höher nimmt die Viskosität so stark zu, dass es vor allem bei mehreren Lagen zu Problemen kommt eine vollflächige Beschichtung zu erzielen. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Untersuchungen ein Pulvergehalt von 0,5 g/ml gewählt.

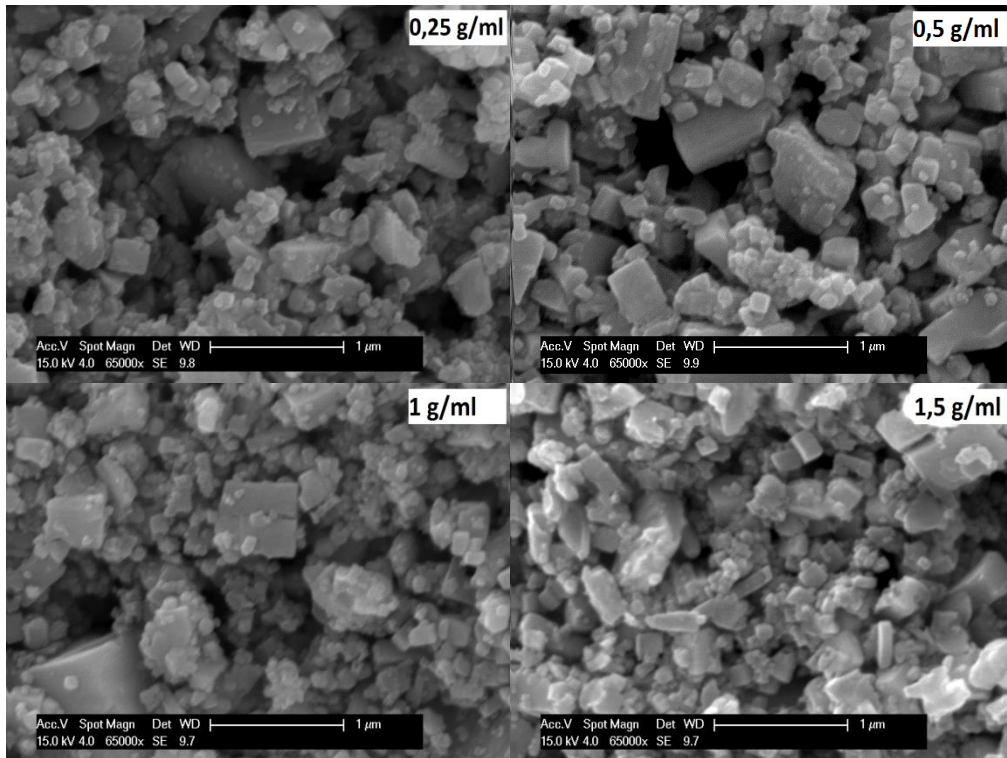


Abbildung 4.2.1-1: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Kompositschichten mit 0,25 bis 1,5 g/ml Pulvergehalt.

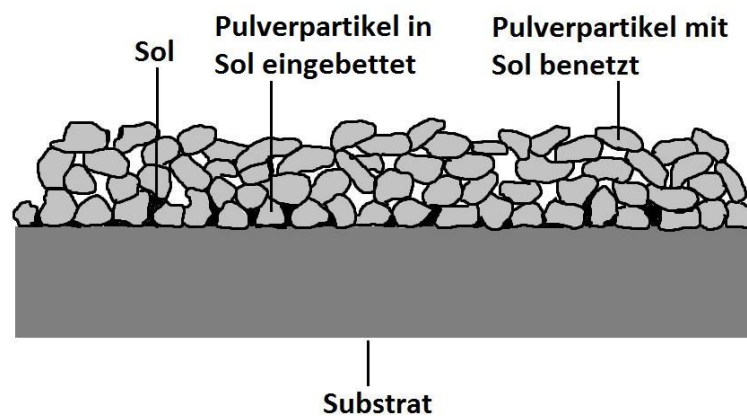


Abbildung 4.2.1-2: Schematische Schnittzeichnung einer KNN-Kompositschicht wie sie in Abbildung 4.2.1-1 zu sehen ist.

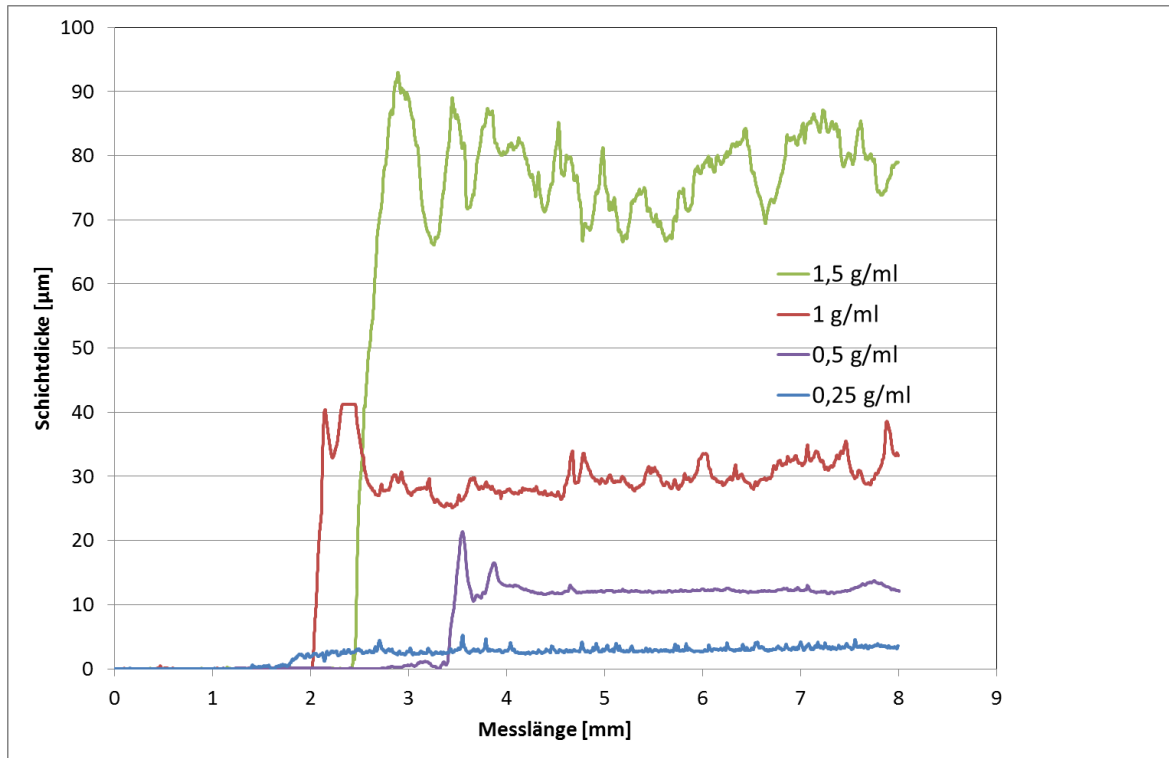


Abbildung 4.2.1-3: Profilometermessungen der KNN-Kompositschichten mit 0,25 bis 1,5 g/ml Pulvergehalt.

Abbildung 4.2.1-4 zeigt die XRD-Messungen der KNN-Kompositschicht mit 0,5 g/ml Pulver und des reinen KNN-Pulvers ohne Sol. Aufgrund der Ergebnisse der REM-Aufnahmen ist damit zu rechnen, dass die Ergebnisse der XRD-Messungen hauptsächlich vom Pulver hervorgerufen werden, da nur wenig KNN in der Kompositschicht vorhanden ist, das aus dem Sol entstanden ist. Die Hauptunterschiede zwischen den Messungen sind die Reflexe, die durch die Elektroden verursacht werden. Der Gitterparameter, der aus den XRD-Messungen berechnet wurde, ist für das Pulver und die Schicht gleichermaßen $a = 397$ pm. Dieser Wert ist fast identisch mit den 397,9 pm aus der PDF card 04-007-9790.

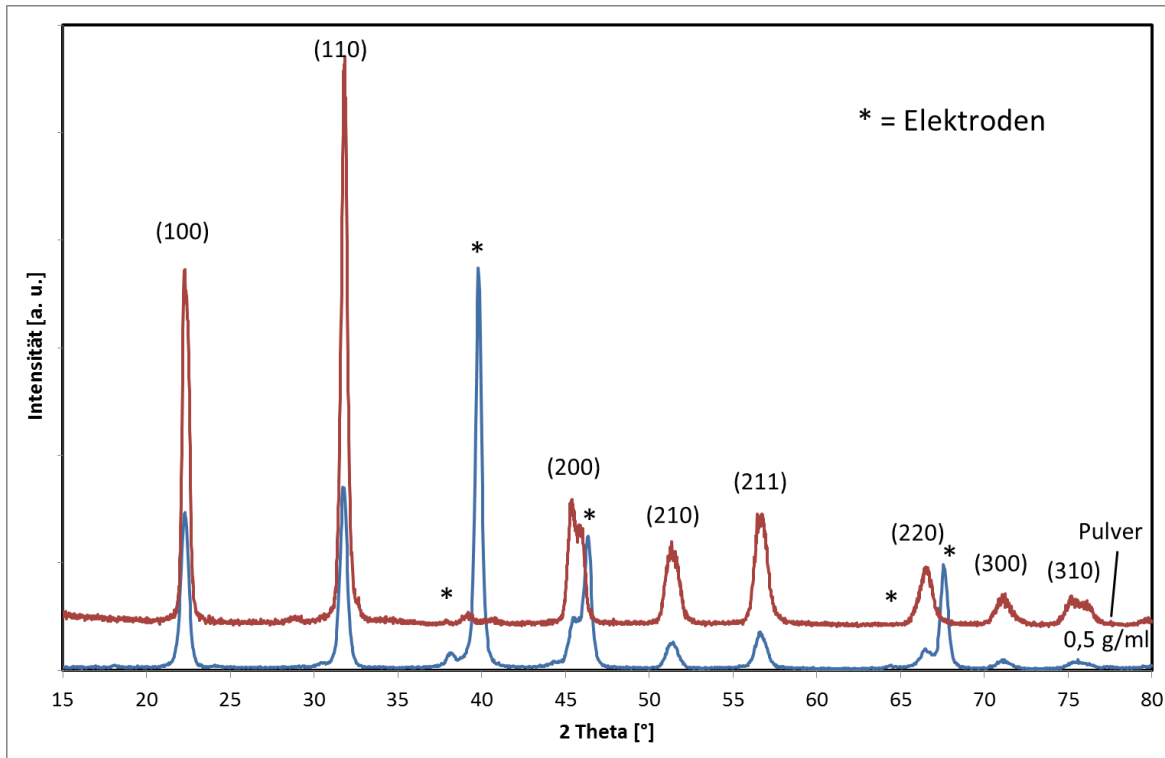


Abbildung 4.2.1-4: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Kompositschicht mit 0,5 g/ml Pulvergehalt auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden und einer Pulverprobe zum Vergleich.

Auch bei den Kompositschichten wurden Leckstrommessungen durchgeführt, um die Isolationseigenschaften zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2.1-5 dargestellt. Die Kurven beginnen bei 10^{-6} bis 10^{-5} A/cm² und steigen steil auf 10^{-3} bis 10^{-2} A/cm² bei 20 kV/cm an. Bis dahin zeigen alle Proben einen sehr ähnlichen Verlauf. Zwischen 20 kV/cm und 80 kV/cm sind die Unterschiede bei den Stromdichten dann etwas größer. In diesem Bereich hat die Probe mit 1,5 g/ml die geringste Stromdichte, gefolgt von der Probe mit 0,5 g/ml. Die Probe mit 0,25 g/ml weist in diesem Bereich die höchste Stromdichte auf. Oberhalb von 80 kV/cm liegen die Kurven wieder dichter zusammen, wobei jetzt die Probe mit 0,5 g/ml die geringste Stromdichte zeigt und die Probe mit 1,5 g/ml die höchste. Insgesamt hat die Probe mit 0,5 g/ml die geringsten Leckströme. Im Vergleich zu den Schichten ohne Pulverzugabe sind die Stromdichten über den gesamten Feldstärkenbereich bei den Kompositschichten höher. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die löchrige Struktur der Kompositschichten, die in Abbildung 4.2.1-1 zu sehen ist. Diese Löcher ermöglichen es dem Strom, mit niedrigerem Widerstand durch die Probe zu fließen und wirken wie eine starke Porosität bei einer normalen Schicht ohne Pulverzugabe. Der Einfluss der hohen

Stromdichten und der löchrigen Struktur ist auch bei der Hysteresemessung der Probe mit 0,5 g/ml Pulvergehalt in Abbildung 4.2.1-6 zu erkennen. Die Hysterese hat eine rundliche Form. Es wird keine Sättigung der Polarisation erreicht und die Probe ist nur bis zu geringen Feldstärken belastbar.

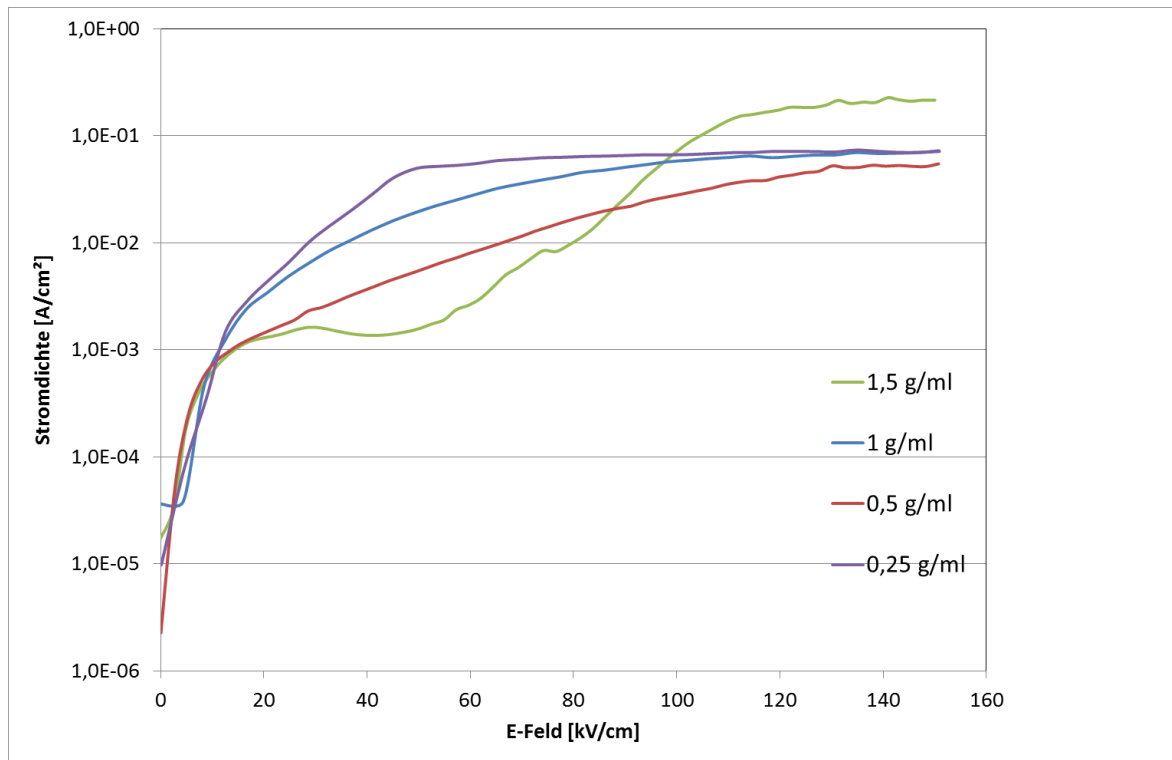


Abbildung 4.2.1-5: Leckstrommessungen der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen Pulvergehalten von 0,25 bis 1,5 g/ml auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

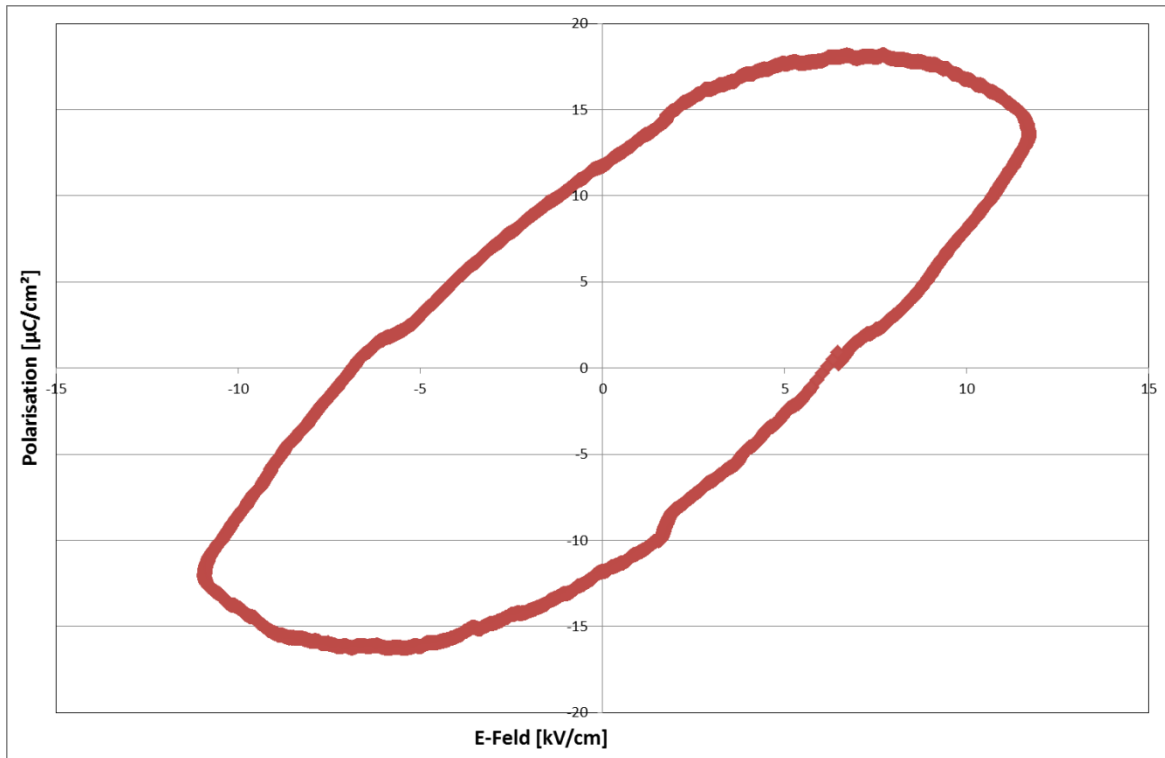


Abbildung 4.2.1-6: Hysteresemessung der KNN-Kompositschichten mit 0,5 g/ml Pulvergehalt auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Bei der Untersuchung verschiedener Pulvergehalte zeigte sich, wie zu erwarten, dass die Schichtdicke mit steigendem Pulvergehalt ansteigt. Zudem bringt die starke Viskositätssteigerung infolge des steigenden Pulvergehaltes auch Probleme mit sich. So ist bei höheren Pulvergehalten bei mehreren Lagen keine vollflächige Beschichtung des Substrats zu erreichen. Allen Pulvergehalten gemein ist eine raue Oberfläche mit vielen Hohlräumen und größeren Löchern zwischen den Pulverpartikeln. Die Pulverpartikel sind nur vom Sol benetzt und nicht in eine Sol Matrix eingebettet. Dadurch ergeben sich bei der elektrischen Charakterisierung unbefriedigende Ergebnisse, da der Strom mit geringerem Widerstand durch die Löcher und Kavitäten gelangen kann. Insgesamt zeigte die Probe mit einem Pulvergehalt von 0,5 g/ml die besten Ergebnisse, weshalb diese Parameter für die folgenden Untersuchungen verwendet wurden.

4.2.2 Dispergierungsmittel

Dispergierungsmittel werden bei der Komposit-Sol Herstellung eingesetzt, um eine homogene Verteilung des Pulvers im Sol zu gewährleisten und eine gute Anbindung des Sols an die Pulverpartikel sicherzustellen. So soll durch die Dispergierungsmittel, vor allem bei sehr feinen Pulvern, eine Agglomeration des Pulvers verhindert werden [124] und dadurch eine gute Verarbeitbarkeit sichergestellt werden [127]. Als Dispergierungsmittel werden häufig Polymere eingesetzt [123]. Diese reagieren mit z. B. Hydroxygruppen an der Oberfläche des Pulvers und mit dem Sol und gewährleisten somit zusätzlich eine Verbindung zwischen dem Sol und den Pulverpartikeln [128]. Im nachfolgenden Abschnitt wurde der Einfluss der Dispergierungsmittel Polyvinylpyrrolidon (PVP), Hydroxypropylcellulose (HPC), Polyethylenglycol (PEG) und Glycerol untersucht. Dazu wurden die Dispergierungsmittel zu den Sol Pulversuspensionen gegeben, die Proben hergestellt und charakterisiert.

Abbildung 4.2.2-1 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Kompositschichten mit den vier verschiedenen Dispergierungsmitteln. In den Aufnahmen ist diesmal ein größerer Ausschnitt der Probenoberfläche mit geringerer Vergrößerung als im Kapitel zuvor dargestellt. Allerdings zeigt sich auch bei diesen Schichten eine vergleichbare Struktur der Oberfläche. Auch hier sind zwischen den Pulverpartikeln Hohlräume und größere Löcher sichtbar. Die Pulverpartikel sind nicht wie vorgesehen vollständig von einer Sol Matrix umgeben. Bei den Profilometermessungen in Abbildung 4.2.2-2 zeigt sich der Einfluss der Dispergierungsmittel auf die Morphologie der Oberfläche der Kompositschichten. So haben die Proben mit HPC und PVP eine etwa doppelt so hohe Schichtdicke wie die Proben mit PEG und Glycerol. Die Ursache für die hohe Schichtdicke liegt nicht in der Pulverform von PVP und HPC, die die Viskosität stärker erhöhen würde als die flüssigen Stoffe PEG und Glycerol. Das PVP- und HPC-Pulver wurden vor der Zugabe in Methanol gelöst, da bei direkter Zugabe der Pulver die Viskosität so stark anstieg, dass keine Schichtabscheidung mit Spincoating mehr möglich war. Somit ist die höhere Schichtdicke eine Folge der chemischen Interaktion zwischen Sol, Pulver und Dispergierungsmittel und zeigt den Einfluss des letzteren. Des Weiteren ergibt sich eine deutlich unterschiedliche Rauheit der Schichten. Die Schichten mit Glycerol und HPC sind deutlich glatter als die Schichten mit PVP und PEG, wie in Abbildung 4.2.2-2 zu sehen ist. Verantwortlich für die rauere Oberfläche könnten Pulveragglomerate sein, wie sie auf den REM-Aufnahmen der PVP Probe im oberen linken Teil zu erkennen sind. An dieser Stelle ist ein etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ großes Pulveragglomerat zu sehen. Solche Agglomerate könnten die starke Rauheit der Oberfläche verursacht haben.

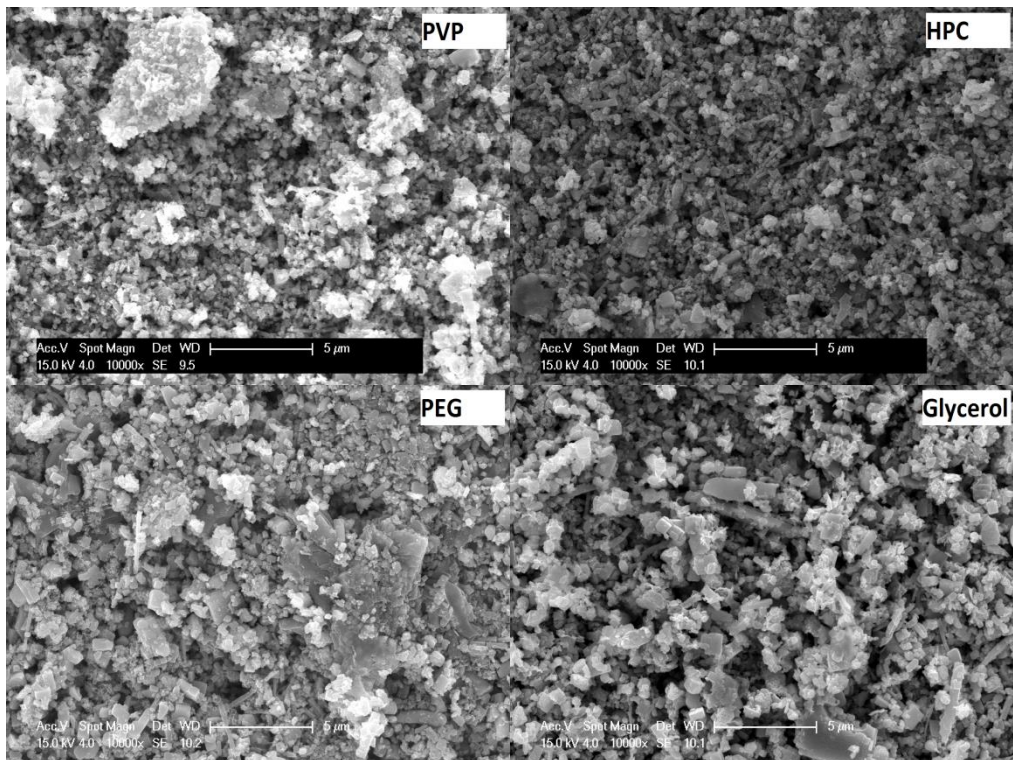


Abbildung 4.2.2-1: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Kompositschichten mit den Dispergierungsmitteln Polyvinylpyrrolidon (PVP), Hydroxypropylcellulose (HPC), Polyethylenglycol (PEG) und Glycerol.

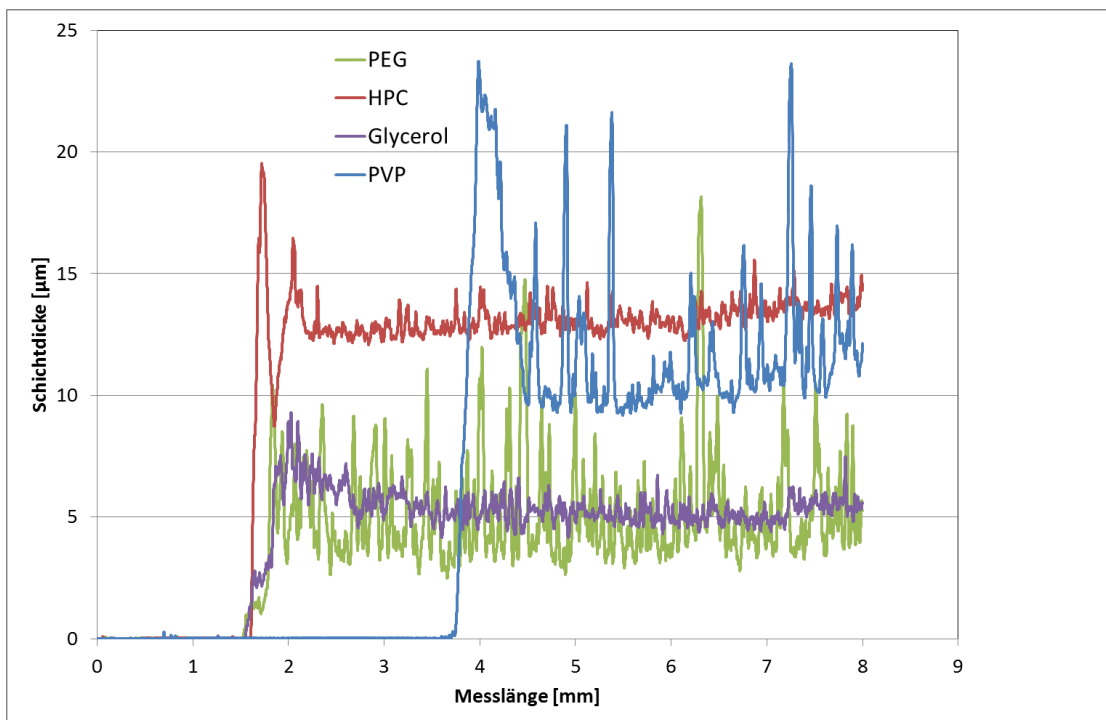


Abbildung 4.2.2-2: Profilometermessungen der KNN-Kompositschichten mit Dispergierungsmitteln Polyvinylpyrrolidon (PVP), Hydroxypropylcellulose (HPC), Polyethylenglycol (PEG) und Glycerol.

Die XRD-Messungen der KNN-Kompositschichten mit den unterschiedlichen Dispergierungsmitteln sind in Abbildung 4.2.2-3 zu sehen. Die Ergebnisse der Messungen der einzelnen Proben sind sich sehr ähnlich. Wahrscheinlich wird auch bei diesen Proben ein Großteil der Intensität vom Pulver generiert, das bei allen Proben einheitlich war. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2.2-1 zeigen, dass das Pulver nicht von einer volumenfüllenden Sol Matrix umschlossen ist, da die Pulverpartikel noch deutlich einzeln zu erkennen sind. Somit ist der Anteil des KNN aus dem Sol deutlich geringer als der des Pulvers. Allerdings haben alle Proben einen recht deutlichen zusätzlichen Reflex bei etwa $30^\circ 2\theta$ sowie Schultern bei 21° und $32,5^\circ 2\theta$. Diese Reflexe können nicht dem KNN oder den Elektroden zugeordnet werden. Allerdings entsprechen sie auch nicht den zuvor beobachteten Fremdphasenreflexen wie beispielsweise in Kapitel 4.1.2. Der Wert des Gitterparameters a ist mit 397 pm wieder identisch mit dem für das KNN-Pulver aus dem vorigen Kapitel 4.2.1.

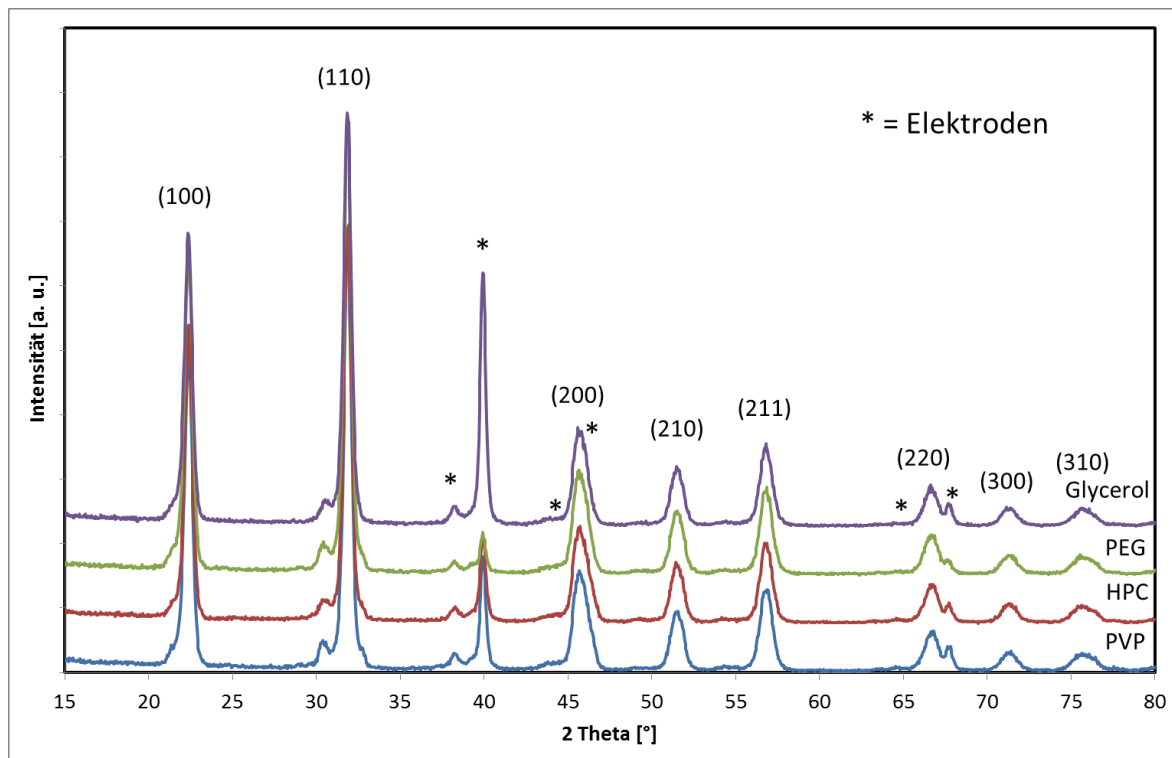


Abbildung 4.2.2-3: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen Dispergierungsmitteln auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Die Leckstrommessungen zur Untersuchung des Isolationsverhaltens der KNN-Kompositschichten mit unterschiedlichen Dispergierungsmitteln sind in Abbildung 4.2.2-4 zu sehen. Die Leckstromkurven dieser Schichten ähneln denen der Schichten mit verschiedenen

Pulvergehalten aus Kapitel 4.2.1. In Anbetracht der ähnlichen Struktur mit vielen Hohlräumen und größeren Löchern zwischen den Pulverpartikeln kommt dies nicht überraschend. Durch diese Hohlräume kann der Strom mit deutlich geringerem Widerstand durch die Proben fließen als durch das KNN. Somit wird der Leckstrom hauptsächlich von der Struktur und nicht vom Material selbst bestimmt. Um eine Verbesserung der Leckstromeigenschaften zu erreichen, müssen die Pulverpartikel vollständig von Sol/KNN umschlossen sein und dadurch die Hohlräume aufgefüllt werden. Die Messungen beginnen bei sehr niedrigen Feldstärken bei Stromdichten zwischen 10^{-6} und 10^{-5} A/cm² und steigen bei Erhöhung der Feldstärke steil auf Werte von 10^{-4} bis 10^{-3} A/cm² an. Im Bereich zwischen 10 kV/cm und 40 kV/cm zeigen die dickeren Proben mit PVP und HPV etwa eine halbe Größenordnung niedrigere Stromdichten als die dünneren Schichten mit Glycerol und PEG. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke liegen die Messwerte dicht beieinander, wobei nun die glatteren Schichten mit HPC und Glycerol unter einer halben Größenordnung niedrigere Stromdichte aufweisen als die rauerer Proben mit PVP und PEG (Vergleich Abb. 4.2.2-2). Der Einfluss der Morphologie zeigt sich auch bei den Hysteresemessungen. Die Hysteresekurven sind alle rundlich, ohne Sättigung der Polarisation. Sie ähneln von der Form her eher einem Football als einer Hysteresekurve.

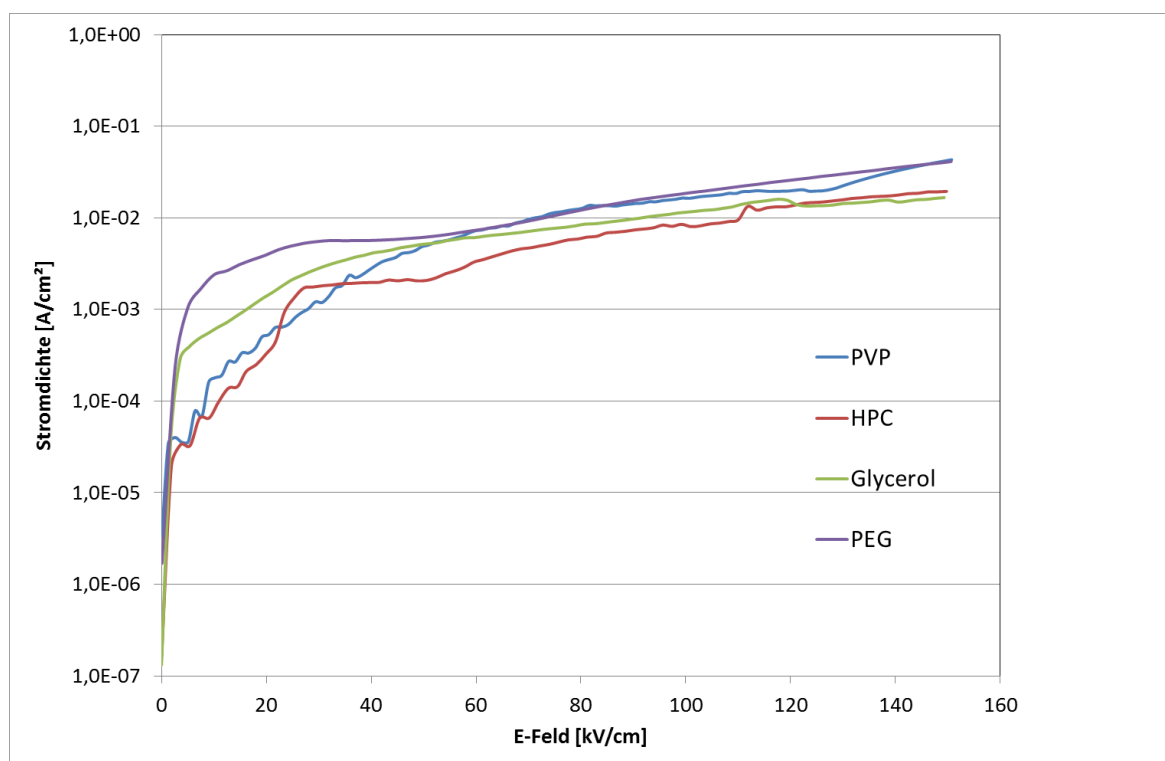


Abbildung 4.2.2-4: Leckstrommessungen der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen Dispergierungsmitteln auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

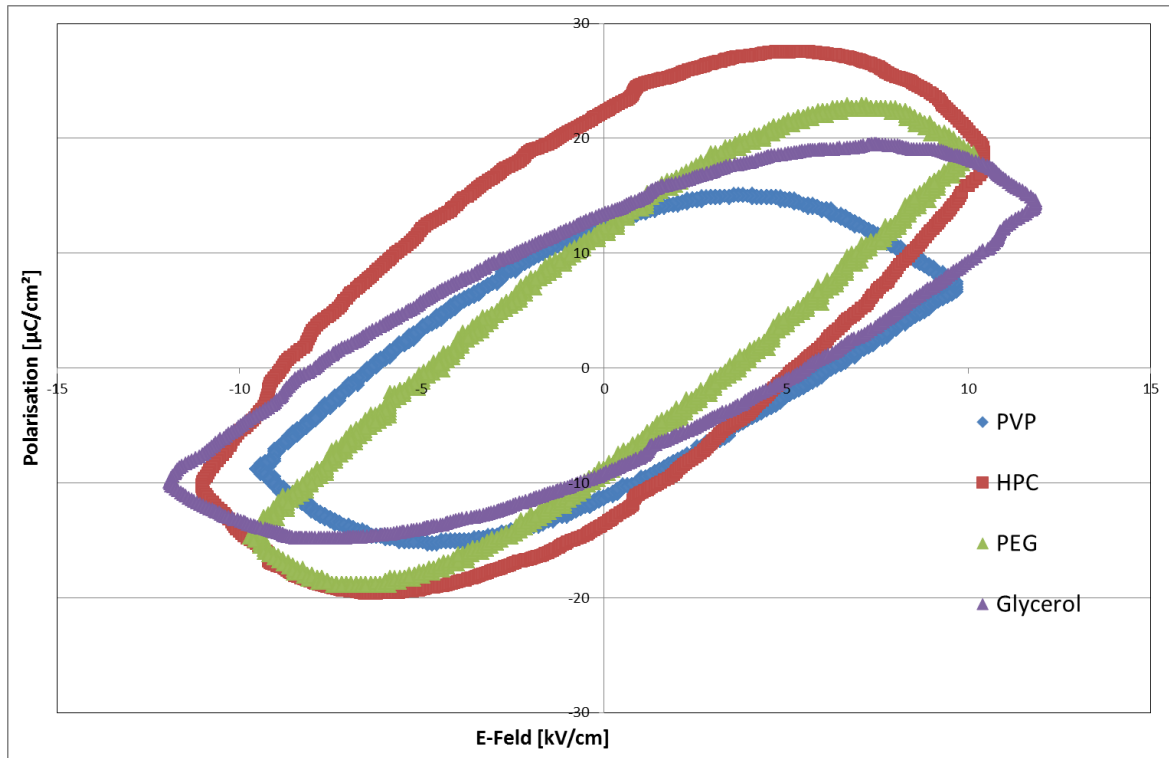


Abbildung 4.2.2-5: Hysteresemessung der KNN-Kompositschichten mit unterschiedlichen Dispergierungsmitteln auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Der Einfluss der unterschiedlichen Dispergierungsmittel zeigte sich an den unterschiedlichen Schichtdicken und Rauigkeiten der Oberfläche der Kompositschichten. Nicht alle Dispergierungsmittel erfüllten ihren Zweck und verhindern eine Agglomeration des Pulvers. Bei den Proben mit PVP und PEG kam es zur Bildung von Pulveragglomeraten, wie die REM-Aufnahme der PVP Probe (Abb. 4.2.2-1) zeigt. Dies führte zur hohen Rauheit der Schichten, die bei den Profilometermessungen (Abb. 4.2.2-2) zu sehen war. An der grundlegenden löchrigen Morphologie der Schichten änderte der Einsatz der Dispergierungsmittel nichts. Daraus folgend gab es auch keine signifikante Änderung bei den elektrischen Eigenschaften. Hierfür müsste eine Verfüllung der Hohlräume mit KNN erreicht werden.

4.2.3 Solinfiltration

In den vorangegangenen beiden Kapiteln stellte sich heraus, dass das Hauptproblem darin besteht, dass das KNN-Pulver nicht wie vorgesehen komplett von einer KNN-Solmatrix umschlossen ist. Vielmehr sind die Pulverpartikel nur von einer Solschicht benetzt und werden von dieser zusammengeklebt. Dadurch ergibt sich die auf den REM-Aufnahmen zu erkennende Morphologie mit vielen Löchern und Hohlräumen zwischen den Pulverpartikeln. Durch diese kann ein Strom mit geringem Widerstand hindurchfließen, wodurch sich die unbefriedigenden Resultate bei der Hysteres- und Leckstrommessung erklären. Ziel muss sein, die Hohlräume und Löcher zu schließen und die Pulverpartikel in eine KNN-Solmatrix einzubetten. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, ist die Infiltration von Sol in die abgeschiedenen KNN-Kompositschichten. Dabei wird nach der Abscheidung und Temperaturbehandlung der Kompositschicht noch ein- oder mehrmals reines KNN-Sol ohne Pulverbeimengung mittels Spincoating aufgetragen, um so die Hohlräume zu füllen. Diese Technik wird bei der Sol Kompositschichtherstellung häufig verwendet, um Hohlräume auszufüllen und damit die Dichte zu erhöhen und die Oberflächengüte zu verbessern [123], [124], [129]–[131]. Im nachfolgenden Kapitel sollen die Versuche zur Solinfiltration dargestellt und analysiert werden.

Zu Beginn wurden Versuche mit zwei und sechs Infiltrationsschritten je KNN-Kompositschichtlage durchgeführt. Die REM-Aufnahmen der Oberfläche dieser Schichten sind in Abbildung 4.2.3-1 gezeigt. Bei der Probe mit zwei Infiltrationsschritten ist kein Effekt der Solinfiltration zu erkennen. Die Aufnahme zeigt eine Oberflächenmorphologie wie bei den Proben aus den beiden vorherigen Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2. Bei der Probe mit sechs Infiltrationsschritten zeigt sich hingegen der Einfluss der Solinfiltration. Hier sind die Pulverpartikel teilweise von Sol umschlossen. Allerdings sind noch nicht alle Pulverpartikel von Sol umgeben und es sind noch größere ungefüllte Löcher zu erkennen. Die Anzahl der Infiltrationsschritte hat also noch nicht ausgereicht. Eine Erhöhung der Anzahl der Infiltrationsschritte ist allerdings nicht sehr sinnvoll, da schon sechs Infiltrationen, mit einer halben Stunde, sehr zeitaufwendig sind. Außerdem sind sehr viele Infiltrationsschritte weniger effektiv, da dann schon viele Hohlräume gefüllt sind und noch ungefüllte Stellen nicht mehr erreicht werden [130]. Die Konzentration des KNN im Sol war zu gering, so dass nach dem Verdampfen der organischen Bestandteile nicht genug KNN-Matrix entstand, um die Pulverpartikel zu umschließen. In einem zweiten Schritt wurden KNN-Sole mit einer

doppelten und dreifachen Konzentration an KNN hergestellt. Zuerst wurden mit diesen Solen Kompositschichten ohne Infiltration hergestellt. Die REM-Aufnahmen der Oberfläche dieser Proben sind ebenfalls in Abbildung 4.2.3-1 zu sehen. Auf den Aufnahmen ist kein Einfluss der höheren KNN-Konzentration zu erkennen. Die Pulverpartikel sind nicht in eine KNN-Solmatrix eingebettet, zwischen ihnen sind nach wie vor Hohlräume und Löcher. Als nächstes wurden Proben mit den doppelt und dreifach konzentrierten Kompositsolen hergestellt und je Lage noch zweimal mit dem jeweiligen Sol infiltriert. Die REM-Aufnahmen der Oberfläche der Proben sind wiederum in Abbildung 4.2.3-1 zu sehen, wobei nun ein deutlicher Effekt der Infiltration zu erkennen ist. Bei der Probe, die mit dem doppelt konzentrierten Sol hergestellt wurde, sind die Pulverpartikel an der Oberfläche noch zu erkennen. Sie sind aber in einer Matrix aus KNN eingebettet. Allerdings sind auf der REM-Aufnahme auch einige größere Löcher zu erkennen. Bei der Probe, die mit dem dreifach konzentrierten Sol hergestellt wurde, sind die Pulverpartikel nur noch als Unebenheiten der Oberfläche zu erahnen. Sie sind vollständig von der Solmatrix umgeben. Bei dieser Probe sind auf dieser REM-Aufnahme keine Löcher zu erkennen. Allerdings sind auf der Probe auf anderen REM-Aufnahmen Löcher vorhanden, wie die Abbildung mit höherer Vergrößerung der Probe mit dem dreifach konzentrierten Sol in Abbildung 4.2.3-1 zeigt. Diese Löcher bilden sich wahrscheinlich aufgrund des großen Gasvolumens, das entsteht, wenn das Sol verdampft, das die Lücken zwischen den Pulverpartikeln auffüllt. Um dieses Problem zu beheben, müsste die Pulverpartikelgröße reduziert werden. Dadurch sollten die Lücken zwischen den Pulverpartikeln kleiner werden und damit auch das Gasvolumen. Es wird von einigen Autoren berichtet, dass sich durch feinere Pulver eine homogenere und dichtere Morphologie erreichen lässt [124], [129].

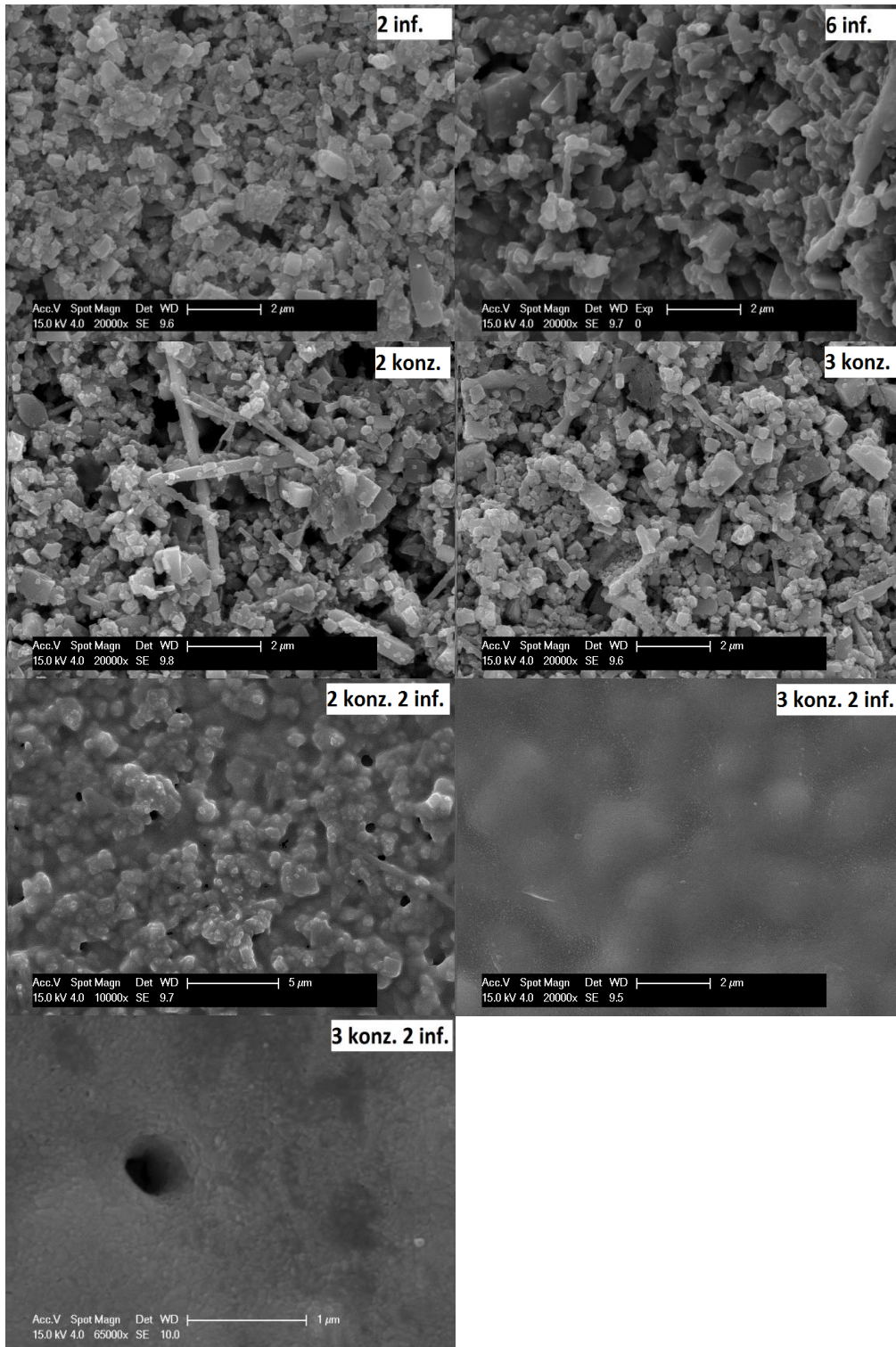


Abbildung 4.2.3-1: REM-Aufnahmen der Oberfläche der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten.

Die Ergebnisse der Röntgenmessungen der KNN-Kompositsschichten mit verschiedenen Solkonzentrationen und Infiltrationen sind in Abbildung 4.2.3-2 dargestellt. Zwischen den einzelnen Proben sind keine großen Unterschiede feststellbar. Die Intensität der Reflexe nimmt mit steigendem Anteil an KNN-Solmatrix zu und die Intensität der Substratreflexe leicht ab. Es sind keine Reflexe zu erkennen, die nicht vom Substrat oder dem KNN stammen. Die im Kapitel 4.2.2 auftretenden zusätzlichen Reflexe sind nicht zu sehen. Auf die Orientierung der Schichten hat die Auffüllung der Hohlräume und Löcher fast keinen Einfluss. Das Intensitätsverhältnis von (100)/(110) ist bei allen gezeigten Schichten mit Werten von 0,7 nahezu konstant und nah am Pulverwert von 0,6. Auch beim Gitterparameter a zeigt sich ein ähnliches Bild. Dieser liegt bei $a = 397,8$ pm für die Schicht mit dreifach konzentriertem Sol mit doppelter Infiltration, also fast exakt auf dem Wert für Pulver von 397,9 pm (PDF card 04-007-9790). Die Ursache hierfür könnte zum einen sein, dass immer noch der Anteil von KNN-Pulver überwiegt, zum anderen, dass das Pulver dem KNN aus dem Sol als Keimbildner dient und dieses dadurch mit denselben Parametern wächst.

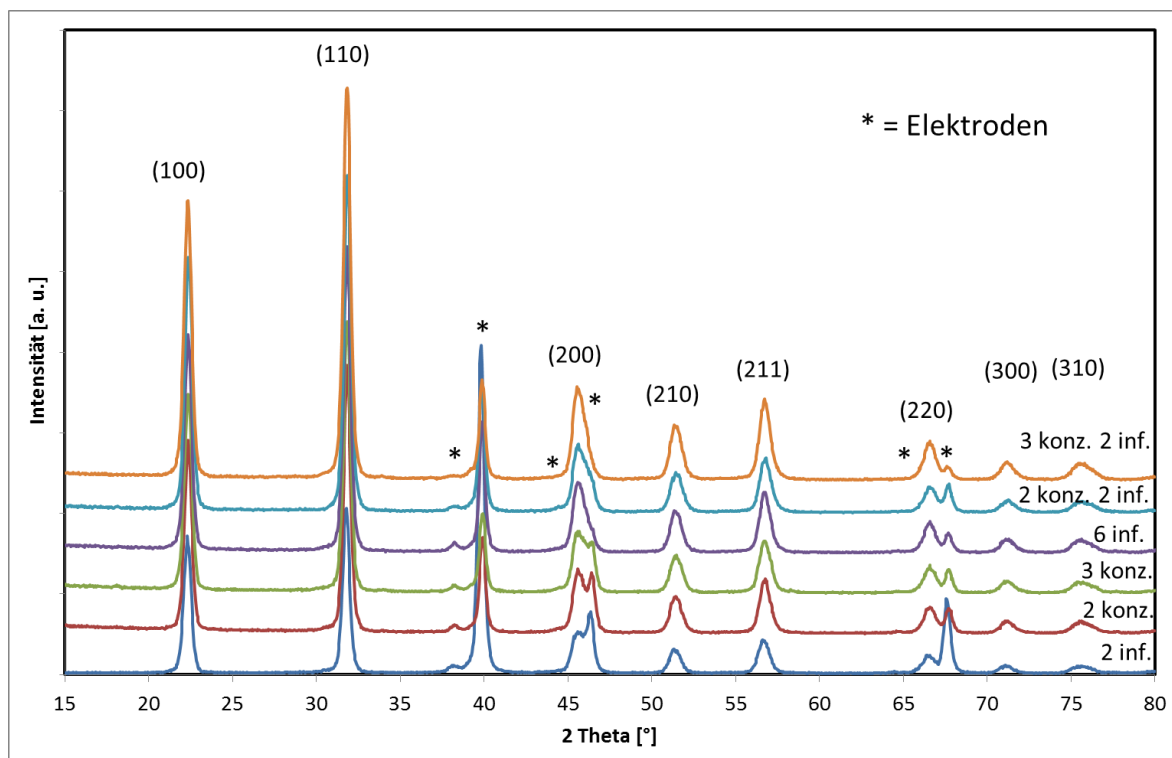


Abbildung 4.2.3-2: Röntgenbeugungsmessung der KNN-Kompositsschichten mit verschiedenen konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Die Resultate der Leckstrommessungen der KNN-Kompositschichten mit Infiltration und verschieden konzentrierten Solen zeigt Abbildung 4.2.3-3. Die Proben lassen sich in erster Näherung in zwei Kategorien einteilen. Die erste Kategorie zeigt einen schnellen Anstieg der Stromdichte auf recht hohe Werte. Bei diesen Proben handelt es sich um die Probe mit doppelter Infiltration und die Proben mit doppelt und dreifach konzentriertem Sol ohne Infiltration. Bei diesen Proben zeigte sich auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2.3-1 nicht die gewünschte Einbettung des Pulvers in eine KNN-Solmatrix. Diese Schichten wiesen noch viele Löcher und Hohlräume auf, was die hohen Werte der Stromdichte erklärt. Diese sind nur geringfügig geringer als die der Proben in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2, was bei der ähnlichen Morphologie, die in den REM-Aufnahmen zu erkennen war, auch zu erwarten war. Die zweite Kategorie bilden die Probe mit sechsfacher Infiltration und die Proben mit doppelter und dreifacher Solkonzentration und doppelter Infiltration. Bei diesen Proben sind die Anfangswerte und die Steigerungen der Stromdichte geringer. Außerdem steigt die Stromdichte nicht so hoch an. Bei diesen Proben wurde durch die Solinfiltration zumindest ein Teil der Hohlräume aufgefüllt, was zur Reduktion der Stromdichte geführt hat. Die Werte liegen immer noch über denen der besten Schichten ohne Pulverbeimengung. Zum einen liegt dies an den immer noch vorhandenen Löchern, wie auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2.3-1 zu erkennen ist. Zum anderen kann nicht ausgeschlossen werden, dass es in den Schichten noch Bereiche gibt, die nicht vom Sol infiltriert wurden und somit dem Strom weniger Widerstand entgegensetzen, da dieser an den Oberflächen mit geringerem Widerstand fließen kann als durch die KNN Matrix. Eine ähnliche Zweiteilung ist auch bei den Hysteresemessungen in Abbildung 4.2.3-4 zu erkennen. Die Probe mit doppelter Infiltration und die Proben mit doppelt und dreifach konzentriertem Sol ohne Infiltration zeigen Hysteresekurven vergleichbar mit den Proben aus den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2. Die Probe mit sechsfacher Infiltration und die Proben mit doppelter und dreifacher Solkonzentration und doppelter Infiltration hingegen zeigen auch bei der Hysteresemessung bessere Ergebnisse. Die Proben sind bis zu höheren Feldstärken belastbar und sind weniger rundlich. Allerdings sind auch diese Messungen nicht wirklich hystereseförmig. Dies ist wahrscheinlich auf noch nicht aufgefüllten Hohlräume zurückzuführen, die sich wie Porosität auswirken. Außerdem müssten auch bei diesen Proben die Stromdichten noch reduziert werden, um bessere Ergebnisse zu erreichen.

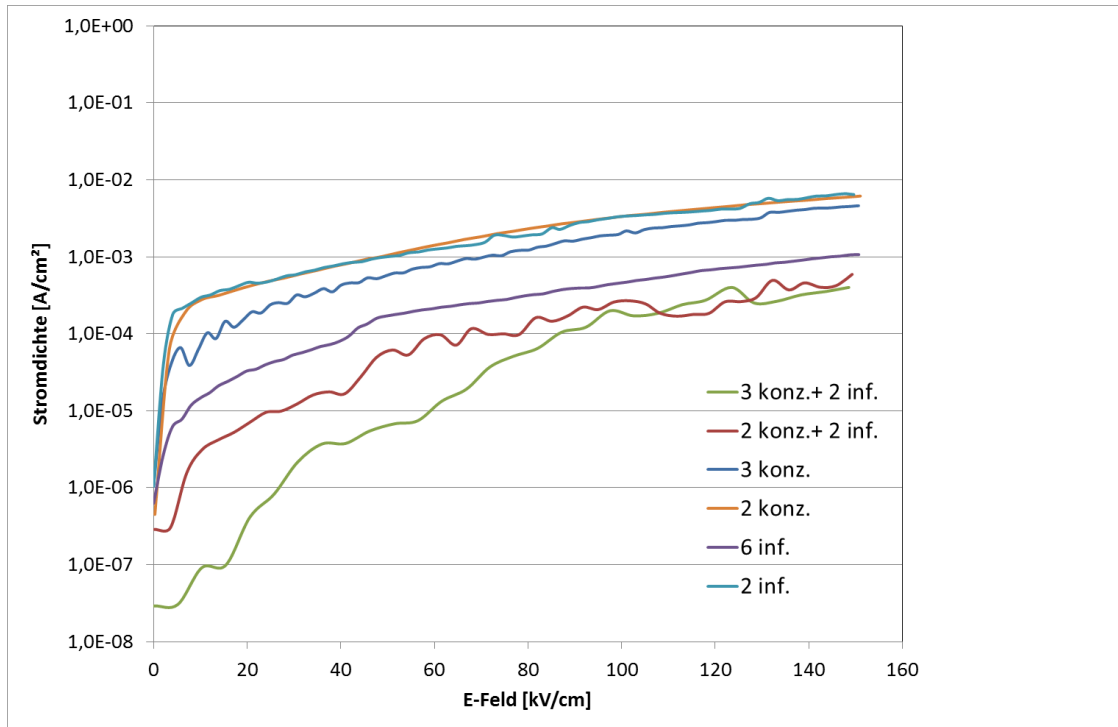


Abbildung 4.2.3-3: Leckstrommessungen der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

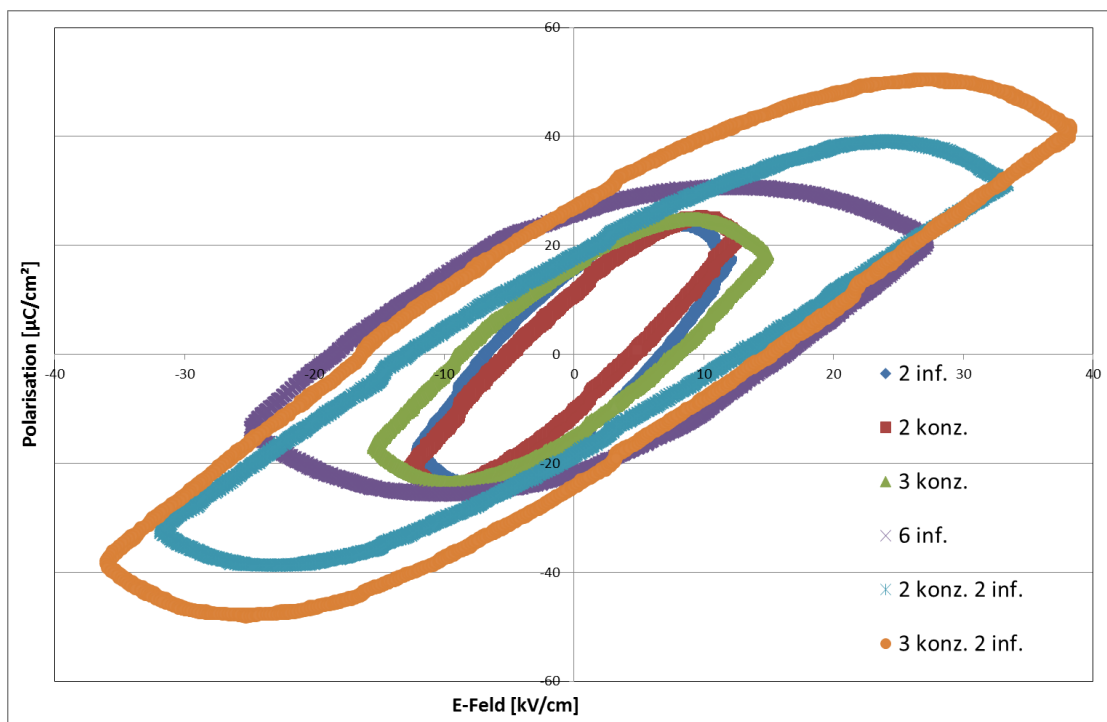


Abbildung 4.2.3-4: Hysteresemessung der KNN-Kompositschichten mit verschiedenen konzentrierten Solen und Infiltrationsschritten auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substrat mit Goldelektroden.

Mithilfe der Solinfiltration lassen sich KNN-Kompositschichten mit einer fast geschlossenen Oberflächenstruktur mit nur vereinzelten Löchern herstellen. Die Pulverpartikel wurden wie gewünscht in einer Matrix aus Sol-KNN eingebettet. Bei den Versuchen zeigte sich, dass das anfänglich verwendete Sol eine zu geringe Konzentration an KNN hatte. Dadurch waren sehr viele Infiltrationsschritte nötig, um die Hohlräume und Löcher zu füllen, da nach dem Verdampfen der organischen Bestandteile nur sehr wenig KNN blieb. Mit einer Erhöhung der KNN-Konzentration des Sols ließ sich dieses Problem beheben. Allerdings blieben auch bei diesen Schichten noch Löcher an der Oberfläche sichtbar. Dies ist wohl auf die recht große Korngröße des Pulvers zurückzuführen. Dadurch entstehen große Hohlräume zwischen den Pulverpartikeln. Wenn diese mit Sol gefüllt werden, entstehen bei der Temperaturbehandlung große Gasvolumina, die aus der Schicht abgeführt werden müssen. Es ist anzunehmen, dass dies zur Lochbildung führt, die auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.2.3-1 zu sehen sind. Um dies zu vermeiden, müsste die Partikelgröße des Pulvers deutlich reduziert werden, um so die Größe der Hohlräume zwischen den Pulverpartikeln zu reduzieren. Damit sollten sich komplett lochfreie Kompositschichten erzeugen lassen. Mit dem zur Pulverherstellung verwendeten Prozess ließ sich leider nur Pulver mit recht großer Korngröße herstellen. Um feineres KNN Pulver zu erhalten müsste ein neuer Herstellungsprozess etabliert werden oder wenn erhältlich, feineres Pulver gekauft werden.

4.2.4 Zusammenfassung und Ausblick zu den KNN-Kompositschichten

Durch die Inkorporation von KNN-Pulver in KNN-Sol wurden erstmals KNN-Kompositschichten hergestellt. Dadurch wurde der für MEMS wichtige Schichtdickenbereich von größer $1\text{ }\mu\text{m}$ bis hin zu einigen $10\text{ }\mu\text{m}$ erschlossen, der mit anderen Herstellungsverfahren nur schlecht zu realisieren ist. Zuerst wurden bei den Versuchen verschiedene Pulvergehalte untersucht. Dabei zeigte sich, dass zu geringe Pulvergehalte eine unzureichende Bedeckung des Substrats zur Folge haben. Zu hohe Pulvergehalte hingegen führen zu einer starken Erhöhung der Viskosität, was die Schichtabscheidung erschwert oder unmöglich macht. Bei den Versuchen zeigte der Pulvergehalt von $0,5\text{ g/ml}$ die besten Ergebnisse. Danach wurden Versuche zum Einsatz verschiedener Dispergierungsmittel durchgeführt. Diese sollten die Verbindung zwischen Sol und Pulver verbessern und eine Agglomeration des Pulvers unterbinden. Es zeigten sich Unterschiede bei den Schichtdicken und Oberflächenrauheiten der Schichten. PVP und HPC führten zu höheren Schichtdicken, wohingegen PEG und Glycerol zu geringen Schichtdicken führten. Die Rauheit der Schichten war bei Einsatz von HPC und Glycerol geringer und bei PVP und PEG entsprechend höher. Bei PVP und PEG kam es anscheinend zur Bildung von Pulveragglomeraten, die die höhere Rauheit der Schichten verursachten. Somit konnten nur HPC und Glycerol ihrem Zweck als Dispergierungsmittel gerecht werden. Es ist anzunehmen, dass die Dispergierungsmittel ihre Wirkung erst in vollem Umfang erreichen, wenn die Pulverpartikelgröße reduziert wird und damit die Tendenz zur Agglomeration zunimmt. Die Proben aus beiden Versuchsreihen zeigten einen gemeinsamen Nachteil. Die Pulverpartikel waren nicht, wie vorgesehen, in einer KNN-Matrix eingebettet. Vielmehr waren die Pulverpartikel nur vom Sol benetzt und dadurch zusammengeklebt. Dadurch blieben viele Löcher und Hohlräume zwischen den Pulverpartikeln bestehen. Durch diese kann ein elektrischer Strom an den Oberflächen mit geringem Widerstand als durch eine durchgängige KNN-Matrix fließen, was die schlechten Ergebnisse der Leckstrom- und Hysteresemessungen bis zu diesem Zeitpunkt erklärt. Um dieses Problem zu beheben, wurden verschiedene Solinfiltrationen untersucht. Dabei zeigte sich, dass aufgrund der geringen KNN-Konzentration des Sols sehr viele Infiltrationsschritte nötig waren, um die Hohlräume zu füllen. Da dies sehr zeitaufwendig ist, ist diese Vorgehensweise nicht ökonomisch. Die Konzentration des Sols musste erhöht werden. Durch eine Verdopplung beziehungsweise Verdreifachung der Konzentration konnte eine Füllung der Hohlräume mit nur zwei Infiltrationsschritten erreicht werden. Die Pulverpartikel waren nun in einer KNN-Matrix eingebettet. Allerdings blieben noch einige Löcher an der Oberfläche sichtbar. Diese sind

mutmaßlich auf die großen Hohlräume zwischen den Pulverpartikeln wegen der großen Partikelgröße des Pulvers zurückzuführen. Wenn diese mit Sol gefüllt werden, entstehen bei der Temperaturbehandlung große Gasvolumina, die aus der Schicht abgeführt werden müssen, wobei sich vermutlich die Löcher ausbilden. Um dies zu umgehen, müsste die Pulverpartikelgröße deutlich reduziert werden, was wiederum zu einer Verkleinerung der Größe der Hohlräume führen sollte. Dadurch sollten vollständig lochfreie KNN-Kompositschichten herzustellen sein. Damit wiederum sollte sich eine weitere Steigerung der schon erzielten Verbesserungen bei den Hysterese- und Leckstrommessungen erreichen lassen. Aufbauend auf diesen Schichten könnten dann weitere Untersuchungen, z. B. mit verschiedenen Temperaturprogrammen oder Sinteradditiven, durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war zum einen die Entwicklung neuer Sol-Varianten für die KNN-Schichtherstellung und deren Optimierung, zum anderen die Einführung des Sol-Gel-Komposit-Verfahrens zur Herstellung von KNN-Schichten im Schichtdickenbereich von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis zu größer $10\text{ }\mu\text{m}$, welcher mit den meisten Beschichtungsverfahren nicht oder nur schwer zugänglich ist.

Zu diesem Zweck wurden zuerst verschiedene Sol-Gel-Ansätze auf ihre Tauglichkeit zur KNN-Schichtherstellung untersucht. Dabei erwiesen sich Ansätze, die auf Diolen basierten, hier besonders das auf 1,3-Propandiol basierende Sol, und ein Sol auf Basis von Essigsäure als vielversprechend.

Für diese beiden Sole wurden verschiedene Herstellungsparameter variiert und optimiert. Dazu wurden zuerst Versuche mit verschiedenen Alkalimetallüberschüssen durchgeführt. Dabei ergab sich sowohl ein Einfluss auf die laterale Homogenität der Elementverteilung, als auch auf die Phasenreinheit der Schichten. Geringe Überschüsse führten zum Auftreten unerwünschter Fremdphasen und zu einer inhomogenen Elementverteilung. Bei höheren Überschüssen traten diese Probleme nicht auf. Dafür verschlechterten sich mit zunehmenden Überschuss die elektrischen Eigenschaften der KNN-Schichten. Als optimaler Alkalimetallüberschuss erwiesen sich 20 %.

Darauffolgend wurden Proben hergestellt, bei denen der Alkalimetallüberschuss nicht gleichmäßig auf Natrium und Kalium verteilt war. Falls eines der Alkalimetalle eine höhere Volatilität haben sollte, müssten sich dadurch Verbesserungen erzielen lassen. Es konnte jedoch keine beobachtet werden, weshalb bei den folgenden Versuchsreihen weiter mit einem gleichverteilten Überschuss von 20 % gearbeitet wurde.

Die Untersuchungen zur Auswirkung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) führten bei geringen Gehalten zu einer leichten Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Sole. So verbesserte sich beispielsweise das Benetzungsverhalten. Dies galt allerdings nicht für die elektrischen Kennwerte. Bei hohen PVP Gehalten gab es sogar eine Verschlechterung, was wahrscheinlich auf die teils starke Porenbildung bei den Schichten mit höherem PVP Gehalt zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Resultate wurden für weitere Untersuchungen Sole ohne PVP Zugabe verwendet.

Zur Optimierung der Temperaturführung während der Herstellung wurden Proben bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen hergestellt. Dabei zeigten die Proben, die bei niedrigeren Temperaturen kalziniert wurden, über den untersuchten Feldstärkenbereich die geringeren Leckströme und bessere Hystereseigenschaften, was wahrscheinlich auf eine geringere Volatilität der Alkalielemente zurückzuführen ist. Nur bei geringen Feldstärken waren die Proben die bei hohen Temperaturen kalziniert wurden im Vorteil. Um den positiven Einfluss, den mehr thermische Energie auf den Leckstrom bei niedrigen Feldstärken zeigte, zu nutzen und die Kristallisation zu fördern, wurden in einem weiteren Schritt Proben bei niedrigen Temperaturen kalziniert und anschließend einem Anlassschritt unterzogen. Durch diese Kombination ließen sich deutliche Verbesserungen vor allem beim Hystereseverhalten erzielen. Die so hergestellten KNN-Schichten zeigten vergleichbare Eigenschaften zu den in der Literatur meist untersuchten Methoxyethanol basierten KNN-Schichten.

Die Auswirkungen von Legierungselementen wurden mit den Elementen Mangan und Lithium getestet. Die Zugabe von Mangan hatte in anderen bleifreien Schichten eine Reduzierung des Leckstroms bewirkt. Dies konnte in dieser Arbeit für KNN nicht nachgewiesen werden. Dafür zeigte sich bei geringen bis mittleren Mangangehalten eine teils deutliche Verbesserung des Hystereseverhaltens. Bei höheren Mangangehalten trat ein zusätzlicher Reflex bei den Röntgenbeugungsmessungen auf. Außerdem kam es zur Porenbildung an der Oberfläche. Bei geringen Mangangehalten traten diese Nachteile nicht auf. Somit ließ sich mit geringen Mangangehalten eine Verbesserung der Schichten erreichen. Ähnliche Ergebnisse ergaben sich bei der Lithiumdotierung. Hier zeigte sich ebenfalls nicht die in der Literatur angegebene deutliche Reduzierung des Leckstroms. Dafür führte die Lithiumdotierung, wie zuvor die Mangandotierung, zu einer teils deutlichen Verbesserung beim Hystereseverhalten bei 6 % Lithiumzugabe. Dies könnte mit dem Auftreten der in der Literatur beschriebenen morphotropen Phasengrenze zusammenhängen. Somit führte die Dotierung in beiden Fällen zu einer Verbesserung beim Hystereseverhalten der KNN-Schichten.

Zuletzt wurde an den dünnen KNN-Schichten der Einfluss der Eindiffusion von Chrom und Titan aus der Haftschicht der Pt/X/SiO₂/Si-Substrate (X = Cr/Ti) untersucht. Die Eindiffusion wirkt auf die KNN-Schicht wie eine Dotierung und erhöht ihre Leitfähigkeit. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass Chrom in höherem Maße in die KNN-Schicht diffundiert als Titan. Dies kann bis zur vollkommenen Unbrauchbarkeit der Schicht führen. Auch wenn dies bei Titan nicht der Fall ist, sollte dessen Einfluss nicht unterschätzt werden. Durch eine

komplette Unterbindung der Diffusion sollte sich eine deutliche Reduzierung des Leckstrom erzielen lassen. Die Untersuchungen ergaben einen merklichen Einfluss der Eindiffusion auf die Eigenschaften der KNN-Schicht und verdeutlichen, dass diese Thematik häufig unterschätzt wird.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde erstmalig das Sol-Gel-Komposit-Verfahren zur Herstellung von KNN-Schichten eingeführt und optimiert.

Als erster Schritt wurden unterschiedliche Pulvergehalte getestet. Bei geringen Pulvergehalten war die gleichmäßige Beschichtung des Substrats nicht möglich, wohingegen bei hohen Pulverzugaben die starke Viskositätssteigerung eine Beschichtung verhinderte. Mit einem Pulvergehalt von 0,5 g/ml ließen sich hingegen ohne Probleme Schichten abscheiden, weshalb diese Konzentration für die weiteren Versuche gewählt wurde.

Darauffolgend wurden verschiedene Dispergierungsmittel zugegeben die den Kontakt zwischen Pulver und Sol verbessern, eine Agglomeratbildung verhindern und die Verarbeitbarkeit verbessern sollten. Bei zwei der Dispergierungsmittel kam es allerdings zur Agglomeratbildung. Die anderen beiden Dispergierungsmittel verhinderten die Agglomeratbildung und ermöglichten die gleichmäßige Abscheidung der Kompositschichten.

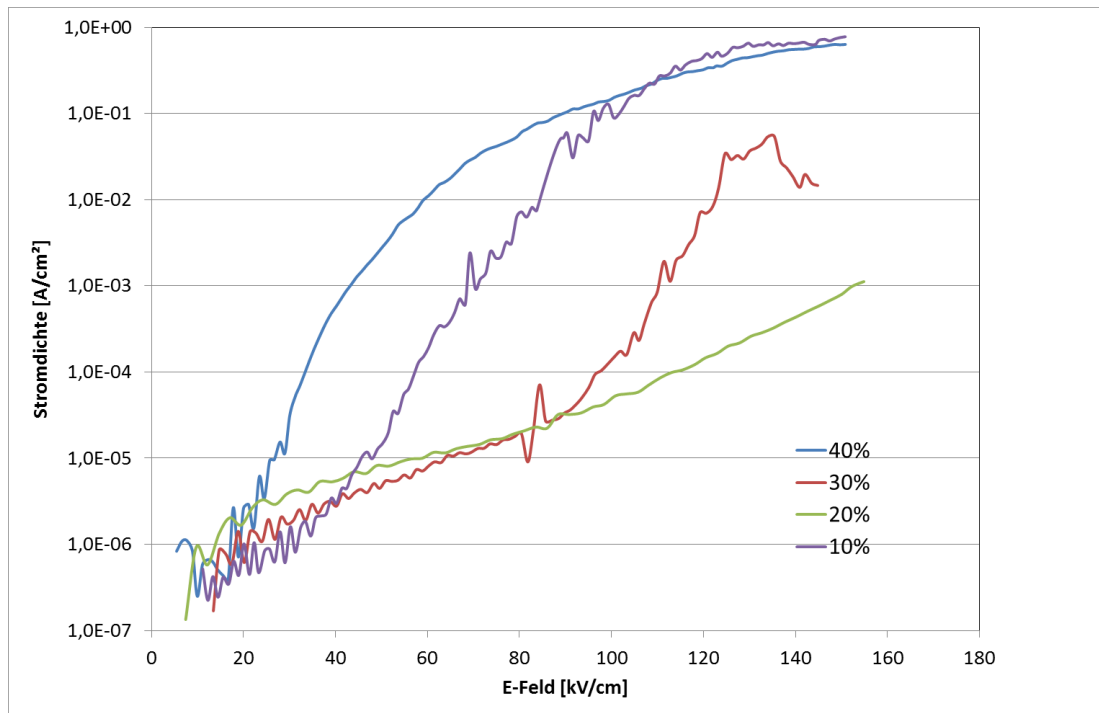
Bisher blieben nach der Herstellung noch große Hohlräume zwischen den Pulverpartikeln der Kompositschicht. Die Pulverpartikel waren nicht wie vorgesehen von einer kompakten KNN-Matrix, die vom Sol gebildet werden sollte, umgeben. Zur Füllung dieser Hohlräume sollte reines Sol ohne Pulveranteil infiltriert werden. Allerdings führte auch eine wiederholte Infiltration nicht zu einer kompletten Verfüllung der Hohlräume. Erst eine Erhöhung der Konzentration des Sol und mehrmalige Infiltration führten zu einer weitgehenden Eliminierung der Hohlräume. Dies hatte eine signifikante Reduktion der bisher recht hohen Leckströme und eine deutliche Verbesserung des Hystereseverhaltens zur Folge.

Zum Abschluss soll die Tabelle 5-1 als Ergänzung zur Zusammenfassung einen Überblick über die Auswirkungen der untersuchten Parameter auf anwendungsrelevanten Eigenschaften (Mikrostruktur, Leckstrom usw.) der einzelnen Proben geben. Dies bezieht sich auf die Proben auf Basis von 1,3-Propandiol, wobei die Proben auf Basis von Essigsäure vergleichbare Tendenzen zeigten. Die Tabelle soll dabei hauptsächlich Tendenzen innerhalb der Messreihe zeigen, aber auch einen gewissen Vergleich zwischen den Messreihen ermöglichen.

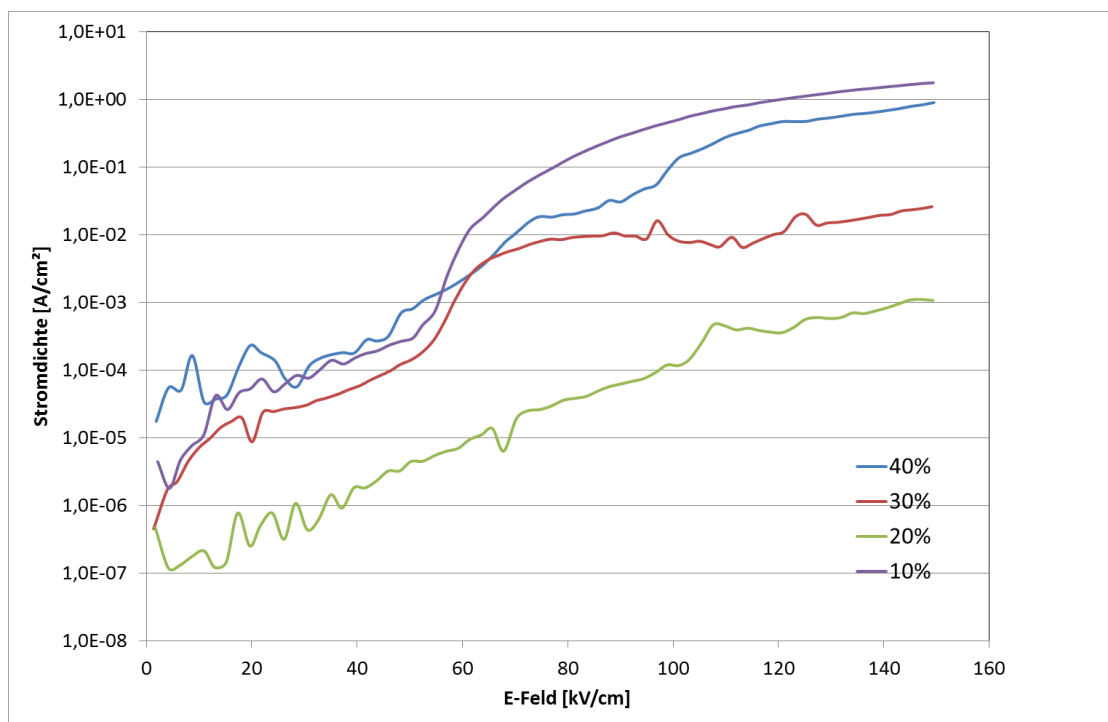
Tabelle 5-1: Überblick über die Auswirkungen der untersuchten Parameter auf die anwendungsrelevanten Eigenschaften (Mikrostruktur, Leckstrom usw.) der Proben auf Basis von 1,3-Propandiol.

Sole	Pechini -	Ethylen- Glycol +	1,3- Propan- diol ++	Glycerin -	Essigsäure ++	
Na/K- Überschuss	10 % -	20 % ++	30 % +	40 % -		
Na/K- Verhältniss	20 Na +/-	15 Na/5 K +/-	15 K/5 Na +/-	20 K +/-		
PVP	0,1 eq +/-	0,25 eq -	0,5 eq -	0,75 eq -		
Wärme- behandlung	600 ++	650 +	700 +/-	750 -		
Wärme- behandlung	550/650 +++	600/600 ++	600/650 ++	600/700 -		
Mangan- dotierung	1 % +	2 % ++	3 % +	4 % +/-	6 % -	8 % -
Lithium- dotierung	3 % +/-	6 % ++	9 % +/-			
Pulver- gehalt	0,25 g/ml -	0,5 g/ml +	1 g/ml +/-	1,5 g/ml -		
Disperser	PVP -	HPC +/-	Glycerol +/-	PEG -		
Infiltration	2 Inf. -	6 Inf. +/-	2 Konz. -	2 Konz. -	2 Konz/2 Inf. ++	3 Konz. / 2 Inf. ++

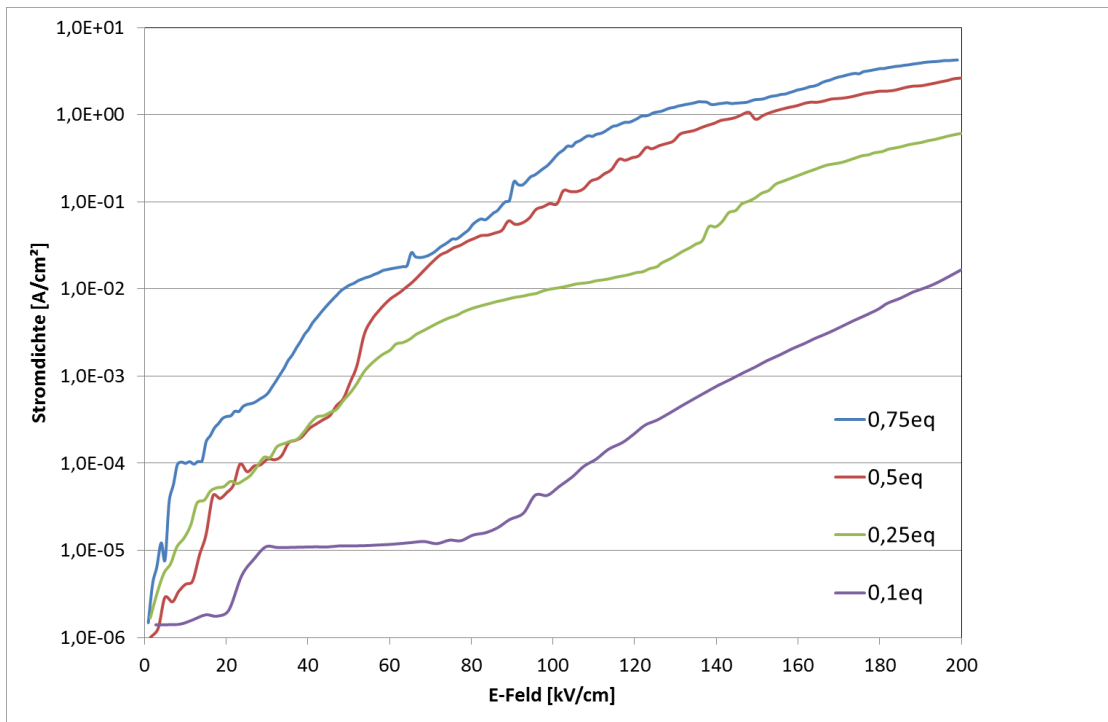
Anhang



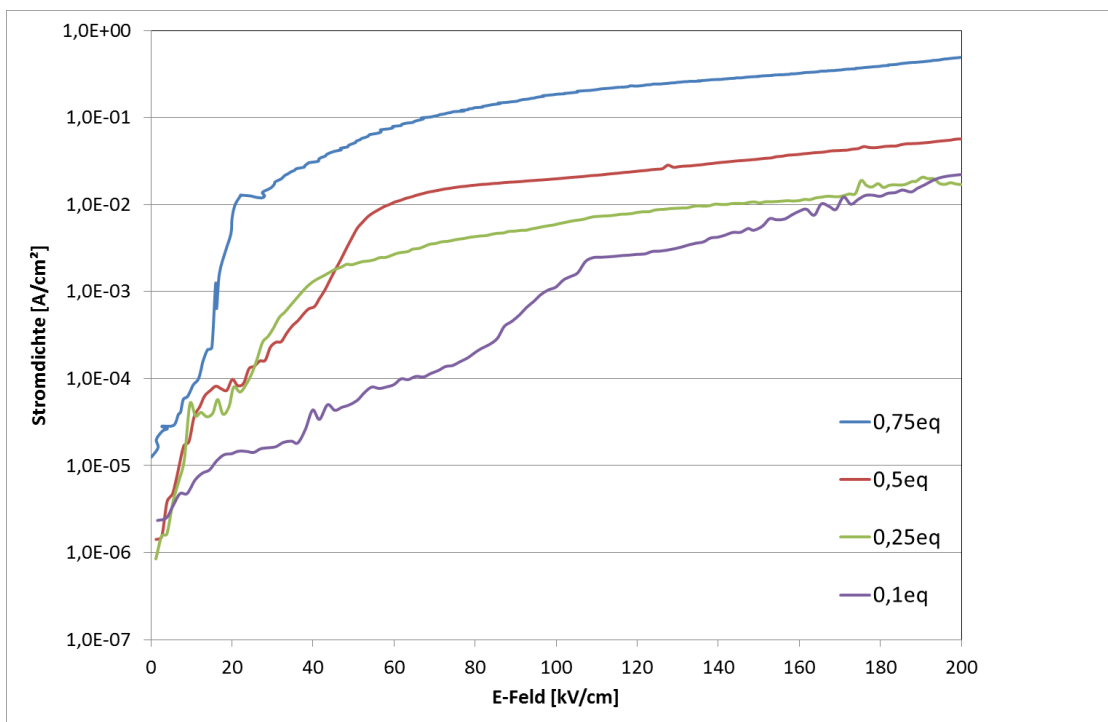
Kapitel 4.1.2: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3 Propandiol Basis mit 10 % - 40 % Alkalimetallüberschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.



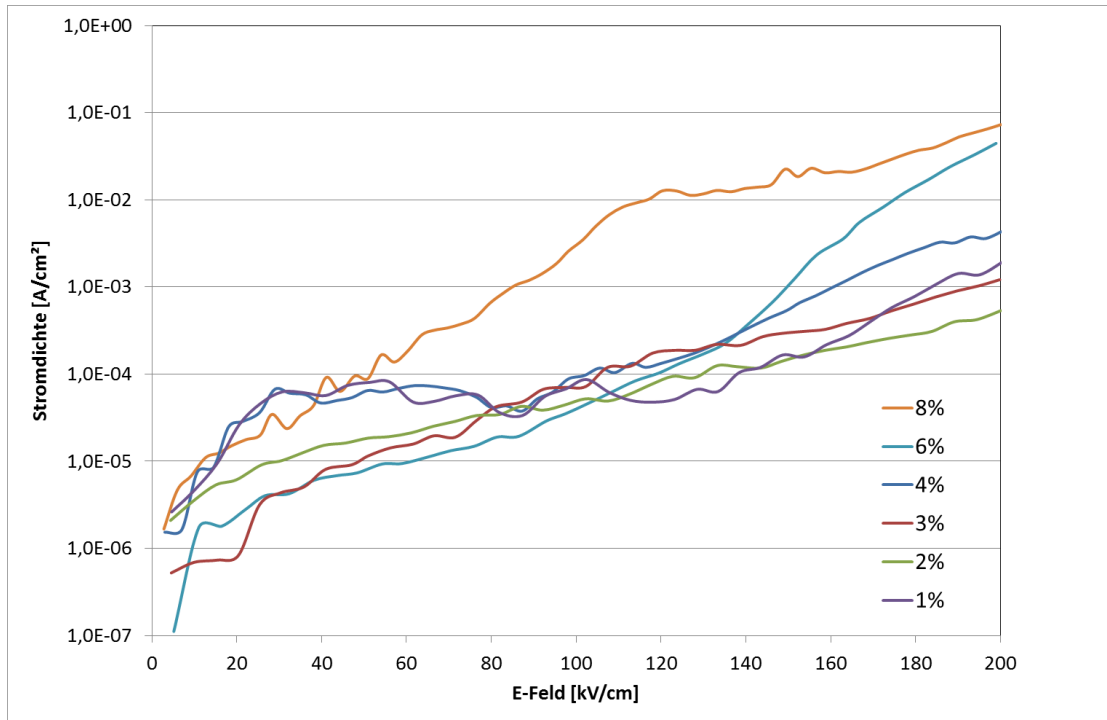
Kapitel 4.1.2: Leckstrommessung der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 10 % - 40 % Natrium und Kalium Überschuss auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.



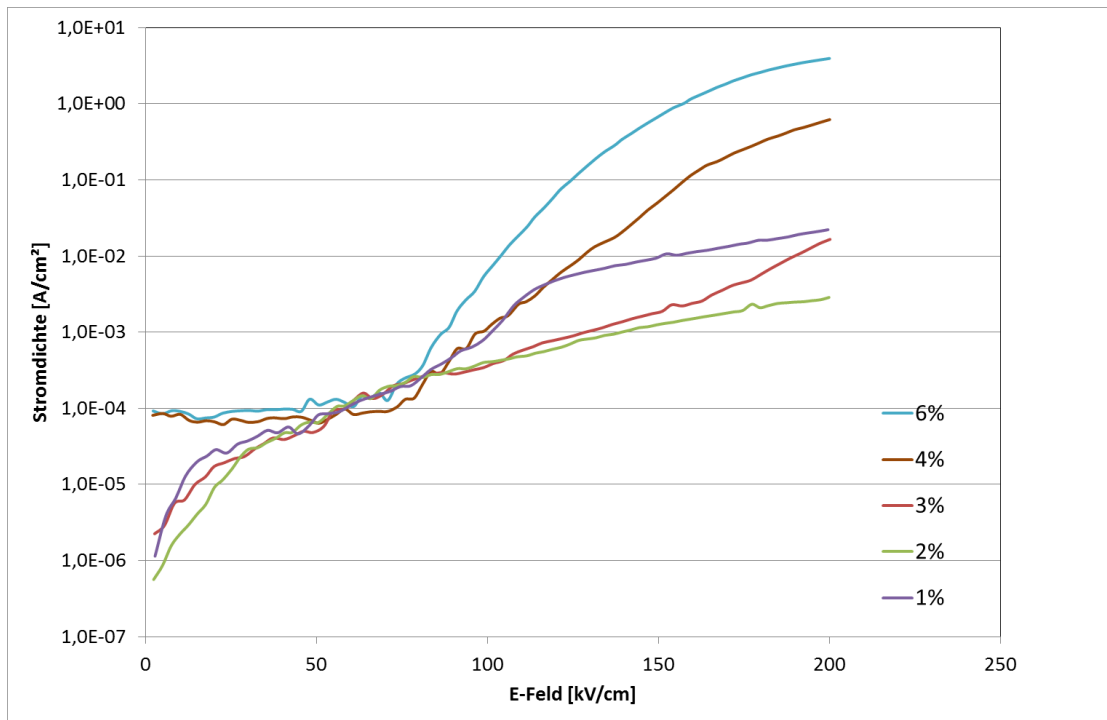
Kapitel 4.1.4: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf 1,3 Propandiol Basis mit 0,1 eq bis 0,75 eq PVP auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.



Kapitel 4.1.4: Leckstrommessungen der KNN-Schichten auf Essigsäurebasis mit 0,1 eq bis 0,75 eq PVP auf Pt/Ti/SiO₂/Si Substraten mit Goldelektroden.



Kapitel 4.1.6: Leckstrommessungen der mangandotierten Schichten auf Basis von 1,3 Propandiol.



Kapitel 4.1.6: Leckstrommessungen der mangandotierten Schichten auf Basis von Essigsäure.

Literaturverzeichnis

- [1] G. H. Haertling, „Ferroelectric ceramics: history and technology“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 82, Nr. 4, S. 797–818, 1999.
- [2] Y. Fujisaki, „Current Status of Nonvolatile Semiconductor Memory Technology“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 49, Nr. 10, S. 100001, 2010.
- [3] EU-Directive 2002/95/EC:, „Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS)“, *Official Journal of the European Union*, Bd. 46, Nr. L37, S. 19–23, 2003.
- [4] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, und D. Damjanovic, „Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 92, Nr. 6, S. 1153–1177, 2009.
- [5] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, und M. Nakamura, „Lead-free piezoceramics“, *Nature*, Bd. 432, S. 84–87, 2004.
- [6] A. J. Moulson und J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [7] A. S. Sonin, *Einführung in die Ferroelektrizität*. Vieweg, Braunschweig, 1974.
- [8] B. Jaffe, W. R. Cook, und H. L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London, 1971.
- [9] M. E. Lines und A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, Oxford, 1977.
- [10] P. A. Tipler, *Physik*, 1. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.
- [11] C. Gerthsen, *Gerthsen Physik*, 20., aktualisierte Aufl. Springer, Berlin, 1999.
- [12] G. M. Fasching, *Werkstoffe für die Elektrotechnik: Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften*. Springer, Wien, 2005.
- [13] L. Michalowsky, *Neue keramische Werkstoffe*. John Wiley & Sons, Weinheim, 2009.
- [14] „http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/piezo/direkter_longitudinaler_piezoeffekt.GIF“. Zugriffen: 02-Feb-2013.
- [15] „http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif_bilder/FK_Chemie/hysteresep.png“. Zugriffen: 27-Feb-2013.
- [16] D. Damjanovic, „Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research“, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Bd. 26, Nr. 1, S. 99–106, 2001.
- [17] W. Kleber, H.-J. Bautsch, und J. Böhm, *Einführung in die Kristallographie*. Oldenbourg Verlag, München, 2010.
- [18] P. Ettmayer, „Über ein Mangan-Quecksilber-Nitrid mit Perowskitstruktur“, *Monatshefte für Chemie*, Bd. 98, Nr. 5, S. 1881–1883, 1967.
- [19] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Kristallochemie“, *Naturwissenschaften*, Bd. 14, Nr. 21, S. 477–485, 1926.
- [20] J. Kling, „Strukturuntersuchungen an bleifreien Ferroelektrika mittels TEM“, Dissertation, TU-Darmstadt, 2011.

-
- [21] A. Jalalian und A. M. Grishin, „Biocompatible ferroelectric (Na,K)NbO₃ nanofibers“, *Applied Physics Letters*, Bd. 100, Nr. 1, 012904, 2012.
- [22] D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, und A. M. Glazer, „A comprehensive study of the phase diagram of K_xNa_{1-x}NbO₃“, *Applied Physics Letters*, Bd. 95, Nr. 9, 091903, 2009.
- [23] G. Shirane, R. Newnham, und R. Pepinsky, „Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO₃ and (Na,K)NbO₃“, *Physical Review*, Bd. 96, Nr. 3, S. 581–588, 1954.
- [24] L. Egerton und D. M. Dillon, „Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium—Sodium Niobate“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 42, Nr. 9, S. 438–442, 1959.
- [25] W. W. Wolny, „European approach to development of new environmentally sustainable electroceramics“, *Ceramics International*, Bd. 30, Nr. 7, S. 1079–1083, 2004.
- [26] Y. Nakashima, W. Sakamoto, T. Shimura, und T. Yogo, „Chemical Processing and Characterization of Ferroelectric (K,Na)NbO₃ Thin Films“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 46, Nr. 10B, S. 6971–6975, 2007.
- [27] M. Blomqvist, J.-H. Koh, S. Khartsev, A. Grishin, und J. Andréasson, „High-performance epitaxial Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ thin films by magnetron sputtering“, *Applied Physics Letters*, Bd. 81, Nr. 2, S. 337–339, 2002.
- [28] C.-R. Cho und A. Grishin, „Background oxygen effects on pulsed laser deposited Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ films: From superparaelectric state to ferroelectricity“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 87, Nr. 9, S. 4439–4448, 2000.
- [29] F. Söderlind, P.-O. Käll, und U. Helmersson, „Sol–gel synthesis and characterization of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ thin films“, *Journal of Crystal Growth*, Bd. 281, Nr. 2–4, S. 468–474, 2005.
- [30] K. Tanaka, K. Kakimoto, und H. Ohsato, „Fabrication of highly oriented lead-free (Na, K)NbO₃ thin films at low temperature by Sol–Gel process“, *Journal of Crystal Growth*, Bd. 294, Nr. 2, S. 209–213, 2006.
- [31] Y. Nakashima, W. Sakamoto, H. Maiwa, T. Shimura, und T. Yogo, „Lead-Free Piezoelectric (K,Na)NbO₃ Thin Films Derived from Metal Alkoxide Precursors“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 46, Nr. 14, S. L311–L313, 2007.
- [32] K. Tanaka, H. Hayashi, K. Kakimoto, H. Ohsato, und T. Iijima, „Effect of (Na,K)-Excess Precursor Solutions on Alkoxy-Derived (Na,K)NbO₃ Powders and Thin Films“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 46, Nr. 10B, S. 6964–6970, 2007.
- [33] C. W. Ahn, S. Y. Lee, H. J. Lee, A. Ullah, J. S. Bae, E. D. Jeong, J. S. Choi, B. H. Park, und I. W. Kim, „The effect of K and Na excess on the ferroelectric and piezoelectric properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ thin films“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 42, Nr. 21, 215304, 2009.
- [34] C. Kang, J.-H. Park, D. Shen, H. Ahn, M. Park, und D.-J. Kim, „Growth and characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ thin films by a sol–gel method“, *Journal of sol-gel science and technology*, Bd. 58, Nr. 1, S. 85–90, 2011.
- [35] G. Li, X.-Q. Wu, W. Ren, P. Shi, X.-F. Chen, und X. Yao, „Effects of excess amount of K and Na on properties of (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ thin films“, *Ceramics International*, Bd. 38, S. 279–281, 2012.

-
- [36] A. Kupec, B. Malic, J. Tellier, E. Tchernychova, S. Glinsek, und M. Kosec, „Lead-Free Ferroelectric Potassium Sodium Niobate Thin Films from Solution: Composition and Structure“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 95, Nr. 2, S. 515-523, 2012.
- [37] N. Li, W. L. Li, S. Q. Zhang, und W. D. Fei, „Effect of post-annealing treatment in oxygen on dielectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin films prepared by chemical solution deposition“, *Thin Solid Films*, Bd. 519, Nr. 15, S. 5070–5073, 2011.
- [38] S. Y. Lee, J. S. Kim, C. W. Ahn, H. In Hwang, und I. W. Kim, „Impedance spectroscopy and relaxation phenomena of (Na,K) excess $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ thin films grown by chemical solution deposition“, *Thin Solid Films*, Bd. 519, Nr. 2, S. 947–951, 2010.
- [39] P. C. Goh, K. Yao, und Z. Chen, „Titanium Diffusion into $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Thin Films Deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si Substrates and Corresponding Effects“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 92, Nr. 6, S. 1322–1327, 2009.
- [40] C. W. Ahn, E. D. Jeong, S. Y. Lee, H. J. Lee, S. H. Kang, und I. W. Kim, „Enhanced ferroelectric properties of $LiNbO_3$ substituted $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free thin films grown by chemical solution deposition“, *Applied Physics Letters*, Bd. 93, Nr. 21, 212905, 2008.
- [41] N. Li, W. L. Li, L. D. Wang, S. Q. Zhang, und W. D. Fei, „Effect of Nb_2O_5 seed layer on electrical properties of alkaline niobate based ferroelectric thin films“, *Materials Letters*, Bd. 65, Nr. 6, S. 1010–1013, 2011.
- [42] C. Schroeter, B. Wessler, und L. M. Eng, „High throughput method for $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin films preparation by chemical solution deposition“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 27, Nr. 13, S. 3785–3788, 2007.
- [43] F. Lai und J.-F. Li, „Sol-gel processing of lead-free (Na, K) NbO_3 ferroelectric films“, *Journal of sol-gel science and technology*, Bd. 42, Nr. 3, S. 287–292, 2007.
- [44] X. Wu, L. Wang, W. Ren, X. Yan, P. Shi, X. Chen, und X. Yao, „Preparation and properties of (110) oriented lead-free Sodium Potassium Niobate thin films by MOD method“, *Ferroelectrics*, Bd. 367, Nr. 1, S. 61–66, 2008.
- [45] X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, und X. Yao, „Lead-free (K, Na) NbO_3 ferroelectric thin films: Preparation, structure and electrical properties“, *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 508, Nr. 1, S. 129–132, 2010.
- [46] K. Tanaka, K. Kakimoto, H. Ohsato, und T. Iijima, „Effects of Pt Bottom Electrode Layers and Thermal Process on Crystallinity of Alkoxy-Derived (Na,K) NbO_3 Thin Films“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 46, Nr. 3A, S. 1094–1099, 2007.
- [47] Y. Nakashima, W. Sakamoto, und T. Yogo, „Processing of highly oriented (K, Na) NbO_3 thin films using a tailored metal-alkoxide precursor solution“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 31, Nr. 14, S. 2497–2503, 2011.
- [48] C.-L. Dai, F.-Y. Xiao, C.-Y. Lee, Y.-C. Cheng, P.-Z. Chang, und S.-H. Chang, „Thermal effects in PZT: diffusion of titanium and recrystallization of platinum“, *Materials Science and Engineering: A*, Bd. 384, Nr. 1–2, S. 57–63, 2004.
- [49] K. Wang, K. Yao, und S. J. Chua, „Titanium diffusion and residual stress of platinum thin films on Ti/SiO₂/Si substrate“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 98, Nr. 1, 013538, 2005.
- [50] L. Wang, K. Yao, und W. Ren, „Piezoelectric $KNaNbO_3$ thick films derived from polyvinylpyrrolidone-modified chemical solution deposition“, *Applied Physics Letters*, Bd. 93, 092903, 2008.

-
- [51] L. Wang, K. Yao, P. C. Goh, und W. Ren, „Volatilization of alkali ions and effects of molecular weight of polyvinylpyrrolidone introduced in solution-derived ferroelectric K0.5Na0.5NbO3 films“, *Journal of Materials Research*, Bd. 24, Nr. 12, S. 3516–22, 2009.
- [52] L. Wang, W. Ren, K. Yao, P. C. Goh, P. Shi, X. Wu, und X. Yao, „Effect of Pyrolysis Temperature on K0.5Na0.5NbO3 Thick Films Derived from Polyvinylpyrrolidone-Modified Chemical Solution“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 93, Nr. 11, S. 3686–3690, 2010.
- [53] L. Wang, W. Ren, K. Yao, P. Shi, X. Wu, und X. Yao, „Effects of thickness on structures and electrical properties of K0.5Na0.5NbO3 thick films derived from polyvinylpyrrolidone-modified chemical solution“, *Ceramics International*, Bd. 38, Supplement 1, S. S291–S294, 2012.
- [54] P. C. Goh, K. Yao, und Z. Chen, „Lead-free piezoelectric (KNa) NbO thin films derived from chemical solution modified with stabilizing agents“, *Applied Physics Letters*, Bd. 97, S. 102901, 2010.
- [55] F. Lai, J.-F. Li, Z.-X. Zhu, und Y. Xu, „Influence of Li content on electrical properties of highly piezoelectric (Li, K, Na) NbO thin films prepared by sol-gel processing“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 106, 064101, 2009.
- [56] L. Wang, W. Ren, P. Shi, X. Chen, X. Wu, und X. Yao, „Enhanced ferroelectric properties in Mn-doped KNaNbO thin films derived from chemical solution deposition“, *Applied Physics Letters*, Bd. 97, 072902, 2010.
- [57] S. Y. Lee, C. W. Ahn, J. S. Kim, A. Ullah, H. J. Lee, H.-I. Hwang, J. S. Choi, B. H. Park, und I. W. Kim, „Enhanced piezoelectric properties of Ta substituted-(K0.5Na0.5)NbO3 films: A candidate for lead-free piezoelectric thin films“, *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 509, Nr. 20, S. L194–L198, 2011.
- [58] M. Ebelmen, „Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether“, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, Bd. 57, Nr. 3, S. 319–355, 1846.
- [59] R. Roy, „Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 39, Nr. 4, S. 145–146, 1956.
- [60] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, und R. Iordanova, „History of Sol-Gel Science and Technology“, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Bd. 43, Nr. 2, S. 181–192, 2008.
- [61] J. Brinker, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Pr Inc, London, 1990.
- [62] J. Livage, M. Henry, und C. Sanchez, „Sol-gel chemistry of transition metal oxides“, *Progress in Solid State Chemistry*, Bd. 18, Nr. 4, S. 259–341, 1988.
- [63] M. L. Freedman, „Polymerization of Anions: The Hydrolysis of Sodium Tungstate and of Sodium Chromate1“, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 80, Nr. 9, S. 2072–2077, 1958.
- [64] D. L. Kepert, "Isopolytungstates", *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 4, S. 199–274, 2007.
- [65] G. Schwarzenbach und J. Meier, „Formation and investigation of unstable protonation and deprotonation products of complexes in aqueous solution“, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Bd. 8, S. 302–312, 1958.

-
- [66] C. B. Hurd, „Theories for the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels.“, *Chemical Reviews*, Bd. 22, Nr. 3, S. 403–422, 1938.
- [67] M. D. Sacks und R.-S. Sheu, „Rheological properties of silica sol-gel materials“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 92, Nr. 2–3, S. 383–396, 1987.
- [68] A. J. Vega und G. W. Scherer, „Study of structural evolution of silica gel using ^1H and ^{29}Si NMR“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 111, Nr. 2–3, S. 153–166, 1989.
- [69] T. W. Zerda, I. Artaki, und J. Jonas, „Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 81, Nr. 3, S. 365–379, 1986.
- [70] B. E. Yoldas, „Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters“, *Journal of Materials Science*, Bd. 21, Nr. 3, S. 1087–1092, 1986.
- [71] F. Moore, *Transactions of the British Ceramic Society*, Bd. 60, S. 517, 1962.
- [72] G. W. Scherer, S. A. Pardenek, und R. M. Swiatek, „Viscoelasticity in silica gel“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 107, Nr. 1, S. 14–22, 1988.
- [73] A. A. Griffith, „The Phenomena of Rupture and Flow in Solids“, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Bd. 221, Nr. 582–593, S. 163–198, 1921.
- [74] G. P. Cherepanov, *Mechanics of brittle fracture*. McGraw-Hill International Book Co., New York, 1979.
- [75] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, und K. Katayama, „Crack-Free, Thick Ceramic Coating Films via Non-Repetitive Dip-Coating Using Polyvinylpyrrolidone as Stress-Relaxing Agent“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Bd. 19, Nr. 1–3, S. 205–209, 2000.
- [76] <http://www.laurell.com/>, Zugriffen: 27-Feb-2013.
- [77] <http://www.smartcoater.com/spin-coating-theory.html>, Zugriffen: 27-Feb-2013.
- [78] <http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory>. Zugriffen: 27-Feb-2013.
- [79] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, und N. B. Larsen, „6 Studies of spin-coated polymer films“, *Annual Reports on the Progress of the Chemistry Section. C: Physical Chemistry*, Bd. 101, Nr. 0, S. 174–201, 2005.
- [80] P. Yimsiri und M. R. Mackley, „Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 61, Nr. 11, S. 3496–3505, 2006.
- [81] A. Acrivos, M. J. Shah, und E. E. Petersen, „On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 31, Nr. 6, S. 963–968, 1960.
- [82] A. G. Emslie, F. T. Bonner, und L. G. Peck, „Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 29, Nr. 5, S. 858–862, 1958.
- [83] D. Meyerhofer, „Characteristics of resist films produced by spinning“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 49, Nr. 7, S. 3993–3997, 1978.
- [84] D. W. Schubert und T. Dunkel, „Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution“, *Materials Research Innovations*, Bd. 7, Nr. 5, S. 314–321, 2003.

-
- [85] A. Chowdhury, S. O'Callaghan, T. A. Skidmore, C. James, und S. J. Milne, „Nanopowders of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Prepared by the Pechini Method“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 92, Nr. 3, S. 758–761, 2009.
 - [86] T. Mühl, *Einführung in die elektrische Messtechnik*, 2., durchges. Aufl. 2006. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2006.
 - [87] C. B. Sawyer und C. H. Tower, „Rochelle Salt as a Dielectric“, *Physical. Review*, Bd. 35, Nr. 3, S. 269–273, 1930.
 - [88] K. M. Rabe, C. H. Ahn, und J.-M. Triscone, *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, Springer, Berlin, 2007.
 - [89] L. Wang, W. Ren, P. C. Goh, K. Yao, P. Shi, X. Wu, und X. Yao, „Structures and electrical properties of Mn- and Co-doped lead-free ferroelectric K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ films prepared by a chemical solution deposition method“, *Thin Solid Films*, Bd. 537, S. 65–69, 2013.
 - [90] Y. Lee, J. Cho, B. Kim, und D. Choi, „Piezoelectric Properties and Densification Based on Control of Volatile Mass of Potassium and Sodium in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Ceramics“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 47, Nr. 6, S. 4620–4622, 2008.
 - [91] S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, und W. Ensinger, „Synthesis and Characterization of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN) Thin Films Formed by a Diol-based Sol-gel Process“, *Journal of Materials Science & Technology*, Bd. 28, Nr. 6, S. 500–505, 2012.
 - [92] J. F. Scott, „Ferroelectrics go bananas“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 20, Nr. 2, 021001, 2008.
 - [93] F. Fischer und S. Bauer, „Polyvinylpyrrolidon. Ein Tausendsassa in der Chemie“, *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 43, Nr. 6, S. 376–383, 2009.
 - [94] V. Bühler, *Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals: Povidone, Crospovidone, and Copovidone*. Springer, Berlin, 2005.
 - [95] Y. H. Rho und K. Kanamura, „Preparation of Li₄ / 3Ti₅ / 3O₄ Thin Film Electrodes by a PVP Sol-Gel Coating Method and Their Electrochemical Properties“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 151, Nr. 1, S. A106–A110, 2004.
 - [96] T. Du, H. Song, und O. J. Ilegbusi, „Sol-gel derived ZnO/PVP nanocomposite thin film for superoxide radical sensor“, *Materials Science and Engineering: C*, Bd. 27, Nr. 3, S. 414–420, 2007.
 - [97] G.-T. Park, C.-S. Park, J.-J. Choi, und H.-E. Kim, „Orientation control of sol-gel-derived lead zirconate titanate film by addition of polyvinylpyrrolidone“, *Journal of Materials Research*, Bd. 20, Nr. 04, S. 882–888, 2005.
 - [98] P. Shi und X. Yao, „Electrical and optical properties of PZT ferroelectric films fabricated by the PVP-assisted sol-gel method“, *Journal of Electroceramics*, Bd. 21, Nr. 1–4, S. 516–519, 2007.
 - [99] T. Kishimoto und H. Kozuka, „Sol-gel preparation of TiO₂ ceramic coating films from aqueous solutions of titanium sulfate (IV) containing polyvinylpyrrolidone“, *Journal of materials research*, Bd. 18, Nr. 02, S. 466–474, 2003.
 - [100] S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology - Processing, Characterization and Applications*, Springer, 2005.

-
- [101] K. Yao, S. Yu, und F. E. H. Tay, „Preparation of perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based thin films from polymer-modified solution precursors“, *Applied Physics Letters*, Bd. 88, Nr. 5, 052904, 2006.
- [102] S. Yu, K. Yao, S. Shannigrahi, und F. T. E. Hock, „Effects of poly(ethylene glycol) additive molecular weight on the microstructure and properties of sol-gel-derived lead zirconate titanate thin films“, *Journal of Materials Research*, Bd. 18, Nr. 03, S. 737–741, 2003.
- [103] G.-T. Park, J.-J. Choi, C.-S. Park, J.-W. Lee, und H.-E. Kim, „Piezoelectric and ferroelectric properties of 1- μm -thick lead zirconate titanate film fabricated by a double-spin-coating process“, *Applied Physics Letters*, Bd. 85, Nr. 12, S. 2322–2324, 2004.
- [104] S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, und W. Ensinger, „Effect of Different Calcination Temperatures and Post Annealing on the Properties of Acetic Acid Based Sol-Gel $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ (NKN) Thin Films“, *Journal of Materials Science & Technology*, Bd. 29, Nr. 2, S. 142–148, 2013.
- [105] S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, und W. Ensinger, „Effect of different calcination temperatures and post annealing on the properties of 1,3 propanediol based Sol-Gel $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ (NKN) thin films“, *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 548, S. 38–45, 2013.
- [106] R.-A. Eichel, „Defect structure of oxide ferroelectrics—valence state, site of incorporation, mechanisms of charge compensation and internal bias fields“, *Journal of Electroceramics*, Bd. 19, Nr. 1, S. 11–23, 2007.
- [107] F. Fu, B. Shen, J. Zhai, Z. Xu, und X. Yao, „Influence of Mn^{2+} on the electrical properties of textured KNN thick films“, *Ceramics International*, Bd. 38, S. S287–S290, 2012.
- [108] Y. Guo, K. Kakimoto, und H. Ohsato, „Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3 ceramics“, *Applied physics letters*, Bd. 85, Nr. 18, S. 4121–4123, 2004.
- [109] K. Higashide, K. Kakimoto, und H. Ohsato, „Temperature dependence on the piezoelectric property of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – $x\text{LiNbO}_3$ ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 27, Nr. 13–15, S. 4107–4110, 2007.
- [110] E. Hollenstein, D. Damjanovic, und N. Setter, „Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 27, Nr. 13–15, S. 4093–4097, 2007.
- [111] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, und N. Setter, „Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics“, *Applied Physics Letters*, Bd. 87, Nr. 18, 182905, 2005.
- [112] K. T. P. Seifert, „Lead-Free Piezoelectric Ceramics“, Dissertation, TU Darmstadt, 2010.
- [113] N. Klein, E. Hollenstein, D. Damjanovic, H. J. Trodahl, N. Setter, und M. Kuball, „A study of the phase diagram of $(\text{K},\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ determined by dielectric and piezoelectric measurements, and Raman spectroscopy“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 102, Nr. 1, 014112, 2007.
- [114] F. Fu, B. Shen, J. Zhai, Z. Xu, und X. Yao, „Electrical properties of Li doped sodium potassium niobate thick films prepared by a tape casting process“, *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 509, Nr. 25, S. 7130–7133, 2011.

-
- [115] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou, and S. Qu, „The microstructure and ferroelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics“, *Materials Science and Engineering: B*, Bd. 136, Nr. 2–3, S. 165–169, 2007.
- [116] S. Tashiro, H. Nagamatsu, und K. Nagata, „Sinterability and Piezoelectric Properties of KNbO₃ Ceramics after Substituting Pb and Na for K“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 41, No. 11B, S. 7113–7118, 2002.
- [117] P. C. Goh, K. Yao, und Z. Chen, „Reaction Mechanisms of Ethylenediaminetetraacetic Acid and Diethanolamine in the Precursor Solution for Producing (K, Na)NbO₃ Thin Films with Outstanding Piezoelectric Properties“, *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 116, Nr. 29, S. 15550–15556, 2012.
- [118] S. Halder, T. Schneller, und R. Waser, „Enhanced stability of platinized silicon substrates using an unconventional adhesion layer deposited by CSD for high temperature dielectric thin film deposition“, *Applied Physics A*, Bd. 87, Nr. 4, S. 705–708, 2007.
- [119] D. L. Corker, Q. Zhang, R. W. Whatmore, und C. Perrin, „PZT composite ferroelectric thick films“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 22, Nr. 3, S. 383–390, 2002.
- [120] C.-C. Chou, S.-D. Tsai, W.-H. Tu, Y.-E. Yeh-Liu, und H.-L. Tsai, „Low-temperature processing of sol-gel derived Pb(Zr,Ti)O₃ thick films using CO₂ laser annealing“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Bd. 42, Nr. 3, S. 315–322, 2007.
- [121] S.-D. Tsai, M. B. Suresh, und C.-C. Chou, „Improvement in ferroelectric properties of PZT thick films prepared by a modified sol–gel technique using low temperature laser annealing“, *Physica Scripta*, Bd. T129, S. 175–179, 2007.
- [122] H. Zhang und S. Jiang, „Effect of repeated composite sol infiltrations on the dielectric and piezoelectric properties of a Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ lead free thick film“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 29, Nr. 4, S. 717–723, 2009.
- [123] Z. Wang, C. Zhao, W. Zhu, O. K. Tan, W. Liu, und X. Yao, „Processing and characterization of Pb (Zr, Ti) O₃ thick films on platinum-coated silicon substrate derived from sol–gel deposition“, *Materials chemistry and physics*, Bd. 75, Nr. 1, S. 71–75, 2002.
- [124] Z. Wang, W. Zhu, C. Zhao, und O. K. Tan, „Dense PZT thick films derived from sol-gel based nanocomposite process“, *Materials Science and Engineering: B*, Bd. 99, Nr. 1, S. 56–62, 2003.
- [125] D. A. Barrow, T. E. Petroff, und M. Sayer, „Thick ceramic coatings using a sol gel based ceramic-ceramic 0–3 composite“, *Surface and Coatings Technology*, Bd. 76–77, Part 1, S. 113–118, 1995.
- [126] D.-H. Yoon, J. Zhang, und B. I. Lee, „Dielectric constant and mixing model of BaTiO₃ composite thick films“, *Materials Research Bulletin*, Bd. 38, Nr. 5, S. 765–772, 2003.
- [127] R. N. Torah, S. P. Beeby, M. J. Tudor, und N. M. White, „Thick-film piezoceramics and devices“, *Journal of Electroceramics*, Bd. 19, Nr. 1, S. 97–112, 2007.
- [128] D. Xia, M. Liu, Y. Zeng, und C. Li, „Fabrication and electrical properties of lead zirconate titanate thick films by the new sol–gel method“, *Materials Science and Engineering: B*, Bd. 87, Nr. 2, S. 160–163, 2001.
- [129] Z. Wang, J. Miao, und W. Zhu, „Piezoelectric thick films and their application in MEMS“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 27, Nr. 13–15, S. 3759–3764, 2007.

-
- [130] R. A. Dorey, S. B. Stringfellow, und R. W. Whatmore, „Effect of sintering aid and repeated sol infiltrations on the dielectric and piezoelectric properties of a PZT composite thick film“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 22, Nr. 16, S. 2921–2926, 2002.
- [131] H. Ji, W. Ren, L. Wang, P. Shi, X. Chen, X. Wu, X. Yao, S.-T. Lau, Q. Zhou, und K. K. Shung, „Enhanced Structures and Electrical Properties of Lead-Free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 0-3 Composite Ferroelectric Thick Films“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 94, Nr. 10, S. 3425–3430, 2011.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen und der Vollendung dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Professor Dr. Wolfgang Ensinger für die Möglichkeit bedanken diese Arbeit im Rahmen des LOEWE-AdRIA Projekts im Fachgebiet Materialanalytik anzufertigen. Bedanken möchte ich mich dabei für den Gestaltungsfreiraum in dem ich meine Arbeit durchführen konnte.

Herrn Professor Dr. Thilo Bein vom Fraunhofer LBF danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Professor Dr. Wolfgang Donner möchte ich für die Möglichkeit zur Benutzung der Röntgenbeugungsgeräte und die Tätigkeit als Prüfer danken. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Dr. Joachim Brötz für die Unterstützung bei den XRD Messungen der Schichten bedanken und bei Jean-Christophe Jaud für die Durchführung der Pulver-XRD Messungen.

Herrn Professor Dr. Lambert Alff danke ich für seine Tätigkeit als Prüfer.

Claudia Fasel danke ich für die Durchführung der TG-DSC Messungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern des Fachgebiets Materialanalytik für die schöne Zeit, während, wie auch abseits der Arbeit. Dr. Falk Muench danke ich für die anregenden Diskussionen über alle Probleme im Zusammenhang mit der Chemie aber auch darüber hinaus. Für die SIMS-Messungen und das akribische Korrekturlesen meiner Veröffentlichungen möchte ich Dr. Stefan Flege danken. Auch Dr. Olaf Baake gilt mein Dank für das Korrekturlesen und die lustige Zeit im Büro und bei den RFA Praktika.

Mein Größter Dank gilt meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion. Dafür vielen Dank!

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits im Rahmen folgender Veröffentlichungen vorgestellt:

Publikationen:

S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, und W. Ensinger: Synthesis and Characterization of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN) Thin Films Formed by a Diol-based Sol-gel Process, J. Mater. Sci. Technol., 28 (2012), p. 500.

S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, und W. Ensinger: Influence of different heat treatment programs on properties of sol-gel synthesized (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (KNN) thin films, Bull. Mater. Sci., 35 (2012), p. 745.

S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, und W. Ensinger: Effect of different calcination temperatures and post annealing on the properties of 1,3 propanediol based Sol-Gel (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN) thin films, J. Alloy. Compd., 548 (2013), p. 38.

S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, und W. Ensinger: Effect of Different Calcination Temperatures and Post Annealing on the Properties of Acetic Acid Based Sol-Gel (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ (NKN) Thin Films, J. Mater. Sci. Technol., 29 (2013), p. 142.

S. Wiegand, S. Flege und W. Ensinger: Comparison of the influence of titanium and chromium adhesion layers on the properties of sol-gel derived NKN thin films, J. Sol-Gel Sci. Technol., 67 (2013), p. 654.

Poster:

Charakterisierung von Kalium-Natrium-Niobat (KNN)- Schichten hergestellt mit dem Sol-Gel Verfahren, DKG-Jahrestagung, Saarbrücken, 2011.



Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.